

AA

PRODUCTION OF NON-FOGGING PLASTICS

Patent Number: JP6116428
Publication date: 1994-04-26
Inventor(s): UEHARA TAKESHI; others: 01
Applicant(s): SEKISUI CHEM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP6116428
Application Number: JP19920264622 19921002
Priority Number(s):
IPC Classification: C08J7/04
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a non-fogging plastics excellent in durability, marring resistance, water resistance, etc., by forming, on the surface of a plastic base, a specific metal oxide layer, a silane coupling layer, and a layer of a hydrophilic organic substance in this order.

CONSTITUTION: A plastic base 1 is covered with a metal oxide layer 2 which is composed of a single layer (a) made of SiO₂ and 10-90mol% either of TiO₂ and Al₂O₃ or composed of a multilayer in which the uppermost layer is the layer (a). The layer 2 is coated with a silane compound represented by the formula (wherein R<1>, R<2>, and R<3> each is a halogen, amino, a lower alkoxy, etc., and X is a lower alkyl terminated by a primary amino group) to form a silane coupling layer 3. The surface of the layer 3 is treated with a modifying liquid containing a carboxylated linear saccharide derivative to react amino groups of the layer 3 with carboxyl groups of the derivative to thereby amidate the silane compound. Thus, a hydrophilic organic layer 4 is formed.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-116428

(43) 公開日 平成6年(1994)4月26日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 8 J 7/04

識別記号

庁内整理番号

F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数12(全 34 頁)

(21) 出願番号 特願平4-264622
(22) 出願日 平成4年(1992)10月2日

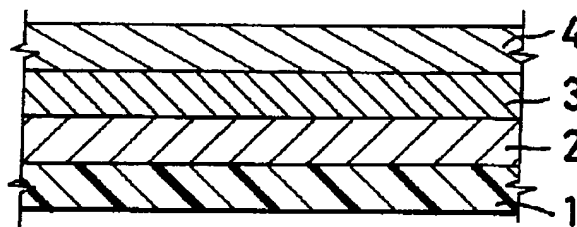
(71) 出願人 000002174
積水化学工業株式会社
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(72) 発明者 上原 剛
奈良県奈良市朱雀3-4-12
(72) 発明者 田島 陽介
京都府京都市南区吉祥院蔭絵町2-1

(54) 【発明の名称】 防曇性プラスチックの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 防曇性能を保持したまま、耐久性、特に耐擦傷性と耐水性を共に改善した防曇性プラスチックを製造する方法を提供する。

【構成】 プラスチック基板に少なくとも外層部に $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ または $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ を有する金属酸化物層を被覆し、金属酸化物層の上にシランカップリング層を形成し、シランカップリング層の上に親水性有機物層を形成する、防曇性プラスチックの製造方法である。



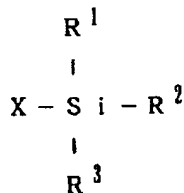
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 i) プラスチック基板の表面に、モル分率で10～90%の TiO_2 を含む SiO_2 - TiO_2 系の単層、もしくは最外層が該 SiO_2 - TiO_2 系層である多層、またはモル分率で10～90%の Al_2O_3 を含む SiO_2 - Al_2O_3 系の単層、もしくは最外層が該 SiO_2 - Al_2O_3 系層である多層からなる金属酸化物層を被覆する工程と、

ii) 金属酸化物層の表面に、一般式

【化1】

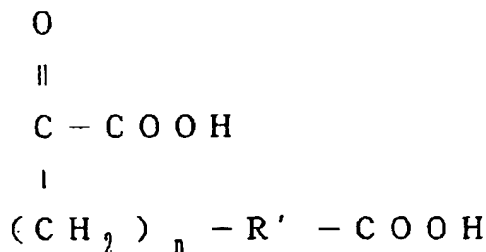


(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一または異なり、ハロゲン原子、アミノ基、低級アルコキシ基、低級アルキル基またはフェニル基である。ただし、 R^1 、 R^2 および R^3 のうち少なくとも1つはハロゲン原子、アミノ基または低級アルコキシ基である。Xは末端に1級アミノ基を有する低級アルキル基である。) で表されるシラン化合物を含む液を塗布してシランカップリング層を形成する工程と、

iii) シランカップリング層の表面を、カルボキシル基を有する直鎖状サッカライド誘導体を含む修飾液で処理して、シランカップリング層のアミノ基とサッカライド誘導体のカルボキシル基とのアミド化反応により表面に親水性有機物層を形成する工程とからなる、防曇性プラスチックの製造方法。

【請求項2】 請求項1の工程 i) および工程 ii) の操作の後、工程 iii) において、シランカップリング層の表面を、1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体に一般式

【化2】



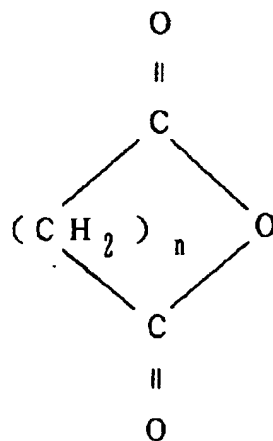
(式中、 R' は二価の有機基または単結合、nは0または整数1～6である。) で表される α -ケト脂肪酸ジカルボン酸を脱水縮合させてなる Schiff 塩基を含む修飾液で処理して、シランカップリング層のアミノ基と Schiff 塩基のカルボキシル基とのアミド化反応により表面に親水性有機物層を形成する、防曇性プラスチックの製造方法。

【請求項3】 請求項1の工程 i) および工程 ii) の操作

2

の後、工程 iii) において、シランカップリング層の表面を、一般式

【化3】



10

20

30

40

50

(式中、nは0または整数1～4である。) で表される酸無水物を含む処理液で処理して、シランカップリング層のアミノ基と酸無水物とのアミド化反応によりシランカップリング層の表面にカルボキシル基を導入し、さらに1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液で処理して、シランカップリング層のカルボキシル基と環状サッカライド誘導体のアミノ基とのアミド化反応により表面に親水性有機物層を形成する、防曇性プラスチックの製造方法。

【請求項4】 請求項1の工程 i) および工程 ii) の操作の後、工程 iii) において、シランカップリング層の表面を、一般式

$$\text{OHC}(\text{CH}_2)_n\text{CHO}$$

(式中、nは0または整数1～4である。) で表されるジアルデヒド化合物を含む処理液で処理して、シランカップリング層のアミノ基とジアルデヒド化合物の一方のアルデヒド基との Schiff 塩基形成によりシランカップリング層の表面に他方のアルデヒド基を導入し、さらに1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液で処理して、シランカップリング層の他方のアルデヒド基と環状サッカライド誘導体のアミノ基との Schiff 塩基形成により表面に親水性有機物層を形成する、防曇性プラスチックの製造方法。

【請求項5】 請求項1の工程 i) および工程 ii) の操作の後、工程 iii) において、シランカップリング層の表面を、1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体に一般式

$$\text{OHC}(\text{CH}_2)_n\text{CHO}$$

(式中、nは0または整数1～4である。) で表されるジアルデヒド化合物の一方のアルデヒド基を脱水縮合させてなる Schiff 塩基を含む修飾液で処理して、シランカップリング層のアミノ基と Schiff 塩基の他方のアルデヒド誘導体のアミノ基との Schiff 塩基形成により表面に親水性有機物層を形成する、防曇性プラスチックの製造方法。

3

【請求項6】請求項1の工程i)および工程ii)の操作の後、工程iii)において、シランカップリング層の表面を、一般式



(式中、Rは炭素数1～6のアルキレン基または単結合である。)で表される脂肪族不飽和カルボン酸を含む処理液で処理して、シランカップリング層のアミノ基と脂肪族不飽和カルボン酸のカルボキシル基とのアミド化反応によりシランカップリング層の表面にビニル基を導入し、ビニル基のエポキシ基への酸化後、さらに、1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液で処理して、シランカップリング層のエポキシ基と環状サッカライド誘導体のアミノ基との反応により表面に親水性有機物層を形成する、防曇性プラスチックの製造方法。

【請求項7】請求項1の工程i)および工程ii)の操作の後、工程iii)において、シランカップリング層の表面を、一般式

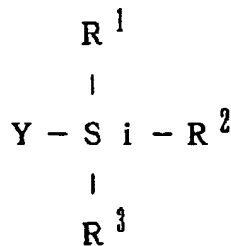


(式中、Rは炭素数1～6のアルキレン基または単結合である。)で表される脂肪族不飽和カルボン酸に1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体をアミド化反応させさらにそのビニル基をエポキシ基へ酸化してなるエポキシ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液で処理して、環状サッカライド誘導体のエポキシ基とシランカップリング層のアミノ基との反応により表面に親水性有機物層を形成する、防曇性プラスチックの製造方法。

【請求項8】請求項1の工程i)の操作の後、

ii) 金属酸化物層の表面に、一般式

【化4】



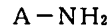
(式中、R¹、R²およびR³は、同一または異なり、ハロゲン原子、アミノ基、低級アルコキシ基、低級アルキル基またはフェニル基である。ただし、R¹、R²およびR³のうち少なくとも1つはハロゲン原子、アミノ基または低級アルコキシ基である。Yは末端にエポキシ基を有する低級アルキル基である。)で表されるシラン化合物を含む液を塗布してシランカップリング層を形成する工程と、

iii) シランカップリング層の表面を、1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液で処理して、シランカップリング層のエポキシ基と1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体のアミノ基との反応に

4

より表面に親水性有機物層を形成する工程とからなる、防曇性プラスチックの製造方法。

【請求項9】請求項8の工程i)および工程ii)の操作の後、工程iii)において、シランカップリング層の表面を、一般式



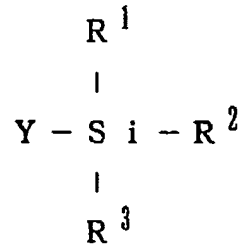
(式中、Aは水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホン基よりなる群から選ばれる少なくとも1つの親水性官能基を有する炭素数1～6のアルキル基である。)で表される1級アミン化合物を含む修飾液で処理して、シランカップリング層のエポキシ基と1級アミン化合物のアミノ基との反応により表面に親水性有機物層を形成する、防曇性プラスチックの製造方法。

【請求項10】請求項1の工程i)の操作の後、

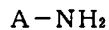
ii) 金属酸化物層の表面に、

一般式

【化5】



(式中、R¹、R²およびR³は、同一または異なり、ハロゲン原子、アミノ基、低級アルコキシ基、低級アルキル基またはフェニル基である。ただし、R¹、R²およびR³のうち少なくとも1つはハロゲン原子、アミノ基または低級アルコキシ基である。Yは末端にエポキシ基を有する低級アルキル基である。)で表されるシラン化合物と、一般式



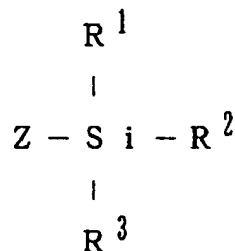
(式中、Aは水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホン基よりなる群から選ばれる少なくとも1つの親水性官能基を有する炭素数1～6のアルキル基である。)で表される1級アミン化合物との反応物を含む修飾液で処理を施して、表面に親水性有機物層を形成する工程とからなる、防曇性プラスチックの製造方法。

【請求項11】請求項1の工程i)の操作の後、

ii) 金属酸化物層の表面に、

一般式

【化6】



(式中、R¹、R²およびR³は、同一または異なり、

5

ハロゲン原子、アミノ基、低級アルコキシ基、低級アルキル基またはフェニル基である。ただし、 R^1 、 R^2 および R^3 のうち少なくとも1つはハロゲン原子、アミノ基または低級アルコキシ基である。 Z は末端にビニル基を有する低級アルキル基である。)で表されるシラン化合物を含む液を塗布してシランカップリング層を形成する工程と、

iii) シランカップリング層のビニル基をエポキシ基へ酸化する工程と、

iv) シランカップリング層の表面を、1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液で処理して、シランカップリング層のエポキシ基とサッカライド誘導体のアミノ基との反応により表面に親水性有機物層を形成する工程とからなる、防曇性プラスチックの製造方法。

【請求項12】請求項11の工程i)および工程ii)の操作の後、工程iii)において、シランカップリング層のビニル基をカルボキシル基へ酸化し、工程iv)において、シランカップリング層の表面を、1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液で処理して、シランカップリング層のカルボキシル基とサッカライド誘導体のアミノ基とのアミド化反応により表面に親水性有機物層を形成する工程とからなる、防曇性プラスチックの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、防曇性を有するプラスチックの製造方法に関する。

【0002】防曇性プラスチックは、家屋や車両の窓用透明プラスチックシートを始め、ゴーグル、眼鏡レンズ、水中眼鏡、光学レンズ、浴室や洗面所に用いられる防曇性軽量ミラー、グリーンハウス用の外装シートなどの広い分野で使用される。

【0003】

【従来の技術】従来、上記のような透明プラスチック品表面での水蒸気結露による曇りの発生を防止するために、つぎのような種々の防曇化技術が提案されている。

【0004】a) 親水性のモノマーとして、アルコール性水酸基を有する(メタ)アクリレートを、特定の多官能性モノマーと共重合せしめて合成樹脂を形成する(例えば、特公昭57-31735号公報参照)。

【0005】b) ポリオレフィンフィルム表面に親水性物質をグラフト重合して、フィルム表面に直接に親水性有機物皮膜を形成する(例えば、特開昭60-147447号公報参照)。

【0006】c) ジエチレングリコールビスアリルカーボネートからなる透明プラスチックの表面にケン化処理を施した後、界面活性剤を塗布する(例えば、特開昭60-250044号公報参照)。

【0007】d) 4級アンモニウム陽イオンと SO_3^- 陰

6

イオンとを有する特定のスルホン酸型両性界面活性剤と、特定の無機塩または酢酸塩とを含有する防曇剤組成物で、透明プラスチック品の表面を処理する(特開昭53-58492号公報参照)。

【0008】e) プラスチック品の表面に金属酸化物皮膜を形成し、その表面を、水酸基1個とそれ以外の官能基とを有する芳香族炭化水素、または、2個以上の水酸基を有する芳香族炭化水素を含む親水性処理液で処理する(特開平2-22344号公報参照)。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記諸技術のうち、a)、b)およびc)に共通する欠点は、水に対する耐久性がなく、表面が傷つきやすい、すなわち耐擦傷性に劣るという点である。

【0010】そのために、これらの技術は、多量の水によって表面が濡れる可能性のある部材や、表面を頻繁に払拭する可能性のある製品の用途には適用することができない。

【0011】d)およびe)の技術は、上記欠点を解消するものとして提案されたものであるが、これらの技術では、防曇処理後しばらくは防曇性能が発現されているが、耐水性および耐擦傷性がないため、防曇効果の長期持続性が悪いという問題がある。

【0012】この発明の目的は、上記問題点を踏まえ、防曇性能を保持したまま、耐久性、特に耐擦傷性と耐水性を共に改善した防曇性プラスチックを製造する方法を提供するにある。

【0013】

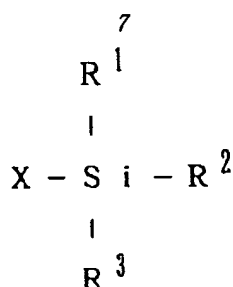
【課題を解決するための手段】この発明による防曇性プラスチックの製造方法は、上記目的を達成すべく工夫されたものであり、該製造方法により、添付図面に示す層構成を有する防曇性プラスチックが得られる。図中、(1)はプラスチック基板、(2)は金属酸化物層、(3)はシランカップリング層、(4)は親水性有機物層である。

【0014】この発明による第1の方法はつぎの構成を特徴とする。

【0015】i) プラスチック基板の表面に、モル分率で10~90%の TiO_2 を含む SiO_2-TiO_2 系の単層、もしくは最外層が該 SiO_2-TiO_2 系層である多層、またはモル分率で10~90%の Al_2O_3 を含む $SiO_2-Al_2O_3$ 系の単層、もしくは最外層が該 $SiO_2-Al_2O_3$ 系層である多層からなる金属酸化物層を被覆する工程と、

ii) 形成した金属酸化物層の表面に、一般式

【化7】



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一または異なり、ハロゲン原子、アミノ基、低級アルコキシ基、低級アルキル基またはフェニル基である。ただし、 R^1 、 R^2 および R^3 のうち少なくとも1つはハロゲン原子、アミノ基または低級アルコキシ基である。Xは末端に1級アミノ基を有する低級アルキル基である。)で表されるシラン化合物を含むシランカップリング剤液を塗布して、シラン化合物を SiO_2-TiO_2 系層または $SiO_2-Al_2O_3$ 系層に結合させる工程と、

iii) 形成したシランカップリング層の表面を、カルボキシル基を有する直鎖状サッカライド誘導体を含む修飾液で処理して該サッカライド誘導体をシランカップリング層に結合させる工程。

【0016】以下、第1方法を上記工程ごとに説明する。

【0017】i) 金属酸化物層の形成

この発明の製造方法において、まず、プラスチック基板の表面に金属酸化物層を形成する。金属酸化物層を形成する手段は特に限定されるものではない。例えば、真空蒸着法、スパッタリング法などの物理的蒸着法や、CVD法、メッキ、ゾルゲル法などを用いることができる。

【0018】プラスチック基板の材質としては、ポリカーボネート、アリルジグリコールカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、塩化ビニル樹脂、ポリスチレン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、ABS樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトンなどが使用される。

【0019】プラスチック基板の形状は、例えば、平板状、レンズ状曲面、エンボス様ランダムテクスチャーなどであってよい。

【0020】プラスチック基板の表面は、好ましくは、金属酸化物層の被覆の前に洗浄される。この洗浄は、基板表面の油脂成分などの汚れを除去するために、洗剤および蒸留水、プラスチックを冒さない有機溶剤などを用いて行われる。プラズマ処理を行うことも有効である。

【0021】 SiO_2-TiO_2 系層における TiO_2 の割合は、10~90モル%である。 TiO_2 の割合が多すぎても少なすぎても次工程における該層とシラン化合物との反応性が低下する。 TiO_2 の好ましい割合は、30~70モル%である。 $SiO_2-Al_2O_3$ 系層における Al_2O_3 の割合は、10~90モル%である。 Al_2O_3 の割合が多すぎても少なすぎても次工程

8

における該層とシラン化合物との反応性が低下する。 Al_2O_3 の好ましい割合は、30~80モル%である。

【0022】 SiO_2-TiO_2 系層または $SiO_2-Al_2O_3$ 系層には他の金属酸化物が含まれていてもよい。他の金属酸化物の含有量は、多すぎるとやはり次工程における該層とシラン化合物との反応性が低下するので、 SiO_2-TiO_2 系層または $SiO_2-Al_2O_3$ 系層中に5モル%以下が好ましい。

【0023】金属酸化物層は、 SiO_2-TiO_2 系または $SiO_2-Al_2O_3$ 系の単層であるか、または SiO_2-TiO_2 系または $SiO_2-Al_2O_3$ 系以外の単一または複数の金属酸化物層の外側に該 SiO_2-TiO_2 系層または $SiO_2-Al_2O_3$ 系層が形成されている多層構成である。 SiO_2-TiO_2 系または $SiO_2-Al_2O_3$ 系以外の金属酸化物は、例えば、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO 、 SiO_2 、 CaO 、 TiO_2 、 NiO 、 ZnO 、 Ga_2O_3 、 GeO_2 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 CdO 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 BaO 、 HfO_2 、 WO_3 、 PbO 、 Bi_2O_3 などであり、これらが単独でもしくは2以上の組み合わせで使用される。

【0024】金属酸化物層の層厚は耐擦傷性を上げるためには、厚いほど好ましいが、用途によって適宜設定することができる。例えば、スパッタリングによってポリカーボネート製のプラスチック基板上に SiO_2-TiO_2 系または $SiO_2-Al_2O_3$ 系の単層を被覆する場合には、層厚が薄すぎるとプラスチック基板表面を完全にかつ均一に覆い尽くすことができず、また逆に層厚が厚すぎると、金属酸化物層の割れや、プラスチック基板と金属酸化物層の間の剥離が生じる。層厚は、 SiO_2-TiO_2 系または $SiO_2-Al_2O_3$ 系の単層の場合には、0.05~100 μm であることが好ましく、より好ましくは0.5~20 μm である。

【0025】ii) シランカップリング層の形成

工程i)で形成した金属酸化物層の表面に、ついで、上記シラン化合物を含むシランカップリング剤液を塗布する。

【0026】上記シラン化合物の置換基 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一または異なり、ハロゲン原子、アミノ基、低級アルコキシ基、低級アルキル基またはフェニル基である。ただし、 R^1 、 R^2 および R^3 のうち少なくとも1つはハロゲン原子、アミノ基または低級アルコキシ基である。Xは末端に1級アミノ基を有する低級アルキル基である。

【0027】シラン化合物は、上記のごとくハロゲン原子、アミノ基または低級アルコキシ基を少なくとも1つ有する。シラン化合物のハロゲン原子、アミノ基または低級アルコキシ基は、保存中の自己重合を防ぎ、かつ加水分解基として作用する。加水分解によって生じたシラノール基($Si-OH$ 基)は、上記金属酸化物層の Si

—O部分、T i—O部分およびAl—O部分と結合する。

【0028】低級アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシなどの炭素数5以下のアルコキシ基が例示される。

【0029】R¹、R²、R³ およびXとしての低級アルキル基は、好ましくは、メチル、エチル、プロピルなどの炭素数6以下のアルキル基である。

【0030】R¹、R² およびR³ として低級アルキル基またはフェニル基を導入することにより、末端に1級アミノ基を有する低級アルキル基Xの、金属酸化物層に対する配向を調整することができる。R¹、R² およびR³ としての低級アルキル基の炭素数が6を越えると、加水分解基R¹、R² およびR³ と金属酸化物層との結合反応が抑制されるので、R¹、R² およびR³ は炭素数6以下の低級アルキル基もしくはフェニル基であることが好ましい。

【0031】シラン化合物の例としては、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルエチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルジフェニルメトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0032】シラン化合物を塗布する方法としては、単純な刷毛塗りほもとより、ディッピング法、スピニング法、スプレー法なども有効である。

【0033】シランカップリング剤液の塗布に当たり、シラン化合物は希釈しないで原液のまま使用してもよいが、層厚を薄くかつ均一に塗布するには、これを適当な溶媒（例えば、水、エタノール、メタノール、ベンゼン、ヘキサン、トルエンなど）で任意の濃度に希釈して使用するのがよい。希釈溶媒としては、シラン化合物の加水分解基R¹、R² およびR³ の加水分解のしやすさ、およびシラン化合物の自己重合遅延の観点から、シラン化合物の性質に応じて最適のものを選択する。

【0034】シランカップリング剤液の塗布後、シランカップリング層を固化し、かつシラン化合物を金属酸化物層に強固に結合させるために、シランカップリング層の乾燥を行う。

【0035】乾燥は、加熱乾燥や若干加熱しながらの減圧乾燥によって行う。シラン化合物塗布直後は多量の溶剤成分が残存しているため、乾燥工程に先立って風乾を行うのがよい。例えば希釈溶媒としてエタノールを用いた場合、室温であれば約1時間風乾を行う。乾燥温度は、基板となるプラスチックの耐熱性も考慮して、下限は室温から上限はプラスチック基板の耐熱温度までの範囲で適宜設定される。乾燥時間は乾燥温度によるが、例えばポリカーボネートからなる基板の場合、乾燥温度110℃で10分程度の処理で充分である。あまり高い温

度での乾燥ができない場合は処理時間を長くする。例えばポリエチレンからなる基板の場合、乾燥温度40℃で少なくとも1昼夜程度その温度を保つ。熱処理を減圧雰囲気中で行うと、乾燥工程にかかる時間を短縮することが可能である。

【0036】iii)親水性有機物層の形成

シランカップリング層の形成工程後、シランカップリング層の表面を、カルボキシル基を有する直鎖状サッカライド誘導体を含む修飾液で処理する。この処理によってサッカライド誘導体がシランカップリング層に結合され、プラスチック製品の表面に親水性である直鎖状サッカライドが現れる。

【0037】ここで、カルボキシル基を有する直鎖状サッカライド誘導体とは、直鎖状のサッカライドの末端にカルボキシル基が置換基として存在する構造のものを総称する。カルボキシル基を有する直鎖状サッカライド誘導体の例としては、酒石酸、β-D-グルクロン酸、D-ガラクトツロン酸、D-グルコン酸、D-砂糖酸、粘液酸、L-イズロン酸、N-アセチルノイラミン酸、側鎖に環状サッカライドを有するラクトビオン酸などが挙げられる。

【0038】本工程は、

①カルボキシル基の活性化、

②アミド結合の形成、

および③反応終了後の洗浄・乾燥、の3段階からなる。

【0039】①カルボキシル基の活性化

一般に、アミド（ペプチド）結合を形成するには、カルボキシル基活性化縮合剤として、DMF（N,N-ジメチルホルムアミド）、DMSO（ジメチルスルホキシド）やTHF（テトラヒドロフラン）などの非水性溶媒が用いられる。本工程で活性化させるサッカライドはほとんどのものが水溶性である。そのため、水溶性のWSC I（1-エチル-3-（3'-ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド）を用いて水溶液系でカルボキシル基の活性化を行う。

【0040】すなわち、まず、緩衝液として0.1N-MES（2-（N-モルフォリノ）エタンスルホン酸）水溶液を調製し、NaOH水溶液およびHCl水溶液でpHを4.2～5.0に、液温を0～4℃にそれぞれ維持する。この緩衝液に、カルボキシル基の活性化縮合剤としてWSC Iと、カルボキシル基を有する直鎖状サッカライド誘導体とを添加し、NaOH水溶液およびHCl水溶液でpHを4.2～5.0に、液温を0～4℃にそれぞれ維持しながら、活性中間体が生成するまで、混合液を2～4時間激しく攪拌する。

【0041】本工程で使用するサッカライドのうち非水性溶媒（例えば、DMF、DMSO、THF、酢酸エチルなど）に可溶なものについては、これら非水性溶媒の使用も可能であり、その場合MESは不要となる。カルボキシル基活性化縮合剤としては上記のほかDCCD

(1, 3-ジシクロヘキシルカルボジイミド)も使用可能である。

【0042】いずれの溶液系の場合も、反応促進剤として、HOBt (N-ヒドロキシベンゾトリアゾール) や HOOBt (3, 4-ジヒドロ-3-ヒドロキシ-4-オキソ-1, 2, 3-ベンゾトリアジン) や HOSu (N-ヒドロキシスクシンイミド) を用いると、副生成物の生成が抑えられ、反応収率が向上するので、反応促進剤の使用が好ましい。

【0043】②アミド結合の形成

前段階で活性化されたカルボキシル基を有する直鎖状サッカライド誘導体の溶液中に、シランカップリング層を有するプラスチック基板を浸漬し、液温を低温例えば0〜4℃に維持したまま反応終了まで同液を攪拌する。

【0044】こうして、シラン化合物の1級アミノ基に、直鎖状サッカライド誘導体のカルボキシル基がアミド結合を生じ、シランカップリング層が親水性の直鎖状サッカライドによって修飾される。

【0045】③反応終了後の洗浄・乾燥：反応が終了したら上記プラスチック基板を液から取り出し、未反応物を蒸留水で洗い流し、減圧定温乾燥器中で乾燥を行う。こうして、外表面に親水性有機物層を備えた防曇性プラスチックが得られる。

【0046】つぎに、この発明による第2の方法について説明する。

【0047】この発明による第2の方法は、第1の方法における工程i) および工程ii) の操作の後、工程iii) において、シランカップリング層の表面を、1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体に一般式

【化8】

O

||

C - C O O H

|

(CH₂)_n - R' - C O O H

(式中、R' は二価の有機基または単結合、n は0または整数1〜6である。) で表されるα-ケト脂肪酸ジカルボン酸を脱水縮合させてなる化合物を含む修飾液で処理して、該シッフ塩基をシランカップリング層に結合させる、防曇性プラスチックの製造方法である。

【0048】第2の方法の工程i) および工程ii) は、上述した第1方法のものと同一である。

【0049】第2の方法の工程iii) は、つぎのとおりである。

【0050】上記シッフ塩基は、環状サッカライド誘導体の1級アミノ基と、α-ケト脂肪酸ジカルボン酸のα-カルボニルとの間でシッフ塩基を形成する脱水縮合反応を起こすことによって形成されたものであり、官能基としてカルボキシル基を有する。

【0051】1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体とは、環状のサッカライドの構成炭素に1級のアミノ基が置換基として存在する構造のものを総称するもので、

例えば D-グルコサミンおよびその一塩酸塩

D-ガラクトサミンおよびその一塩酸塩

D-マンノサミンおよびその一塩酸塩

または、ジサッカライドのコンドロイチンなどが例示される。

【0052】また、α-ケト脂肪酸ジカルボン酸とは、一般式

【化9】

O

||

C - C O O H

|

(CH₂)_n - R' - C O O H

(式中、R' は二価の有機基または単結合、n は0または整数1〜6である。) で表される化合物である。

【0053】上記式中、n が大きすぎると、該シッフ塩基分子が嵩高くかつ分子の配向の調節が難しくなるため、n としては0〜6が好ましい。

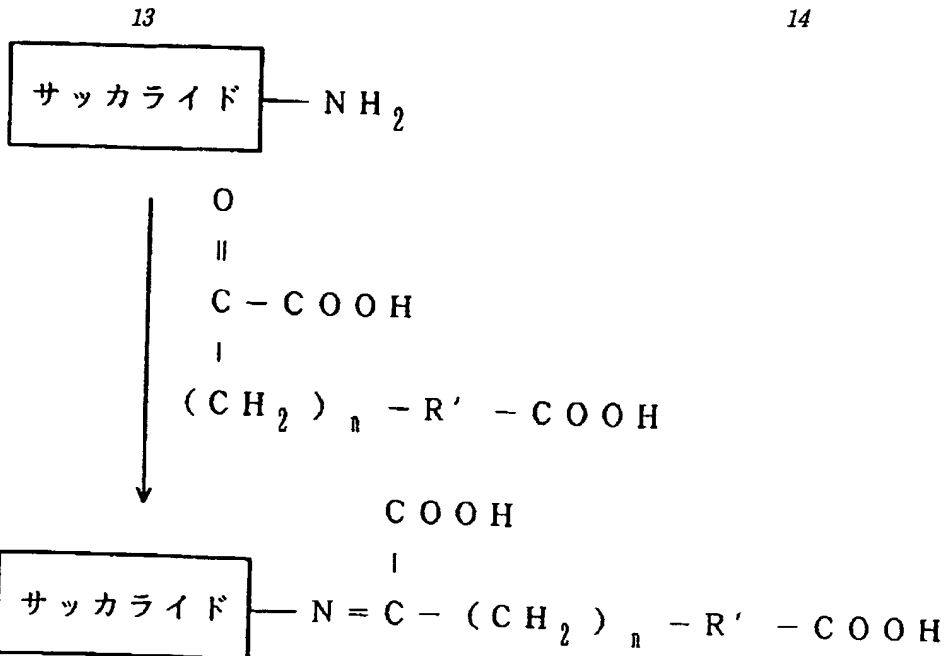
【0054】また、二価の有機基R' がα-カルボニル基を形成する置換基(例えば、-C(CO)-、-HC=CH-CH₂-(CO)-など)である化合物も、反応効率が向上するので好ましい。

【0055】α-ケト脂肪酸ジカルボン酸として特に好ましい化合物は、安定性および反応性の点からα-ケトグルタル酸(n=2、R'=単結合)である。

【0056】上記環状サッカライド誘導体の1級アミノ基に上記α-ケト脂肪酸ジカルボン酸のケトン基を脱水縮合させてシッフ塩基を形成する反応は、下記式で示される。

【0057】

【化10】



第2の方法の工程iii)は、第1の方法の工程iii)と同じく、

①カルボキシル基の活性化、

②アミド結合の形成、

および③反応終了後の洗浄・乾燥、の3段階からなる。

【0058】①カルボキシル基の活性化

第1の方法と同様の操作で調製された緩衝液に、カルボキシル基の活性化縮合剤としてWSClと、該シッフ塩基とを添加し、NaOH水溶液およびHCl水溶液でpHを4.2～5.0に、液温を0～4℃にそれぞれ維持しながら、活性中間体が生成するまで、混合液を2～4時間激しく攪拌する。

【0059】シッフ塩基のうち非水性溶媒に可溶なものについては、これら非水性溶媒の使用も可能であり、その場合MESは不要となる。カルボキシル基活性化縮合剤としては上記のほかDCCDも使用可能である。

【0060】いずれの溶液系の場合も、反応促進剤として、HOBtやHOObtやHOSuを用いると、副生成物の生成が抑えられ、反応収率が向上するので、反応促進剤の使用が好ましい。

【0061】②アミド結合の形成

前段階で活性化されたカルボキシル基を有するシッフ塩基の溶液中に、1級アミノ基を有するプラスチック基板を浸漬し、液温を低温例えば0～4℃に維持したまま反応終了まで同液を攪拌する。

【0062】こうして、シラン化合物の1級アミノ基に、シッフ塩基のカルボキシル基がアミド結合を生じ、シランカップリング層が親水性の環状サッカライドによって修飾される。

【0063】③反応終了後の洗浄・乾燥：反応が終了したら上記プラスチック基板を液から取り出し、未反応物を蒸留水で洗い流し、減圧定温乾燥器中で乾燥を行う。

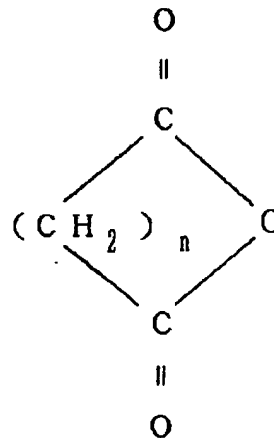
こうして、外表面に親水性有機物層を備えた防曇性プラ

スチックが得られる。

【0064】つぎに、この発明による第3の方法について説明する。

【0065】この発明による第3の方法は、第1の方法における工程i)および工程ii)の操作の後、工程iii)において、シランカップリング層の表面を、一般式

【化11】



(式中、nは0または整数1～4である。)で表される酸無水物を含む処理液で処理して、シランカップリング層のアミノ基と酸無水物とのアミド化反応によりシランカップリング層の表面にカルボキシル基を導入し、さらに1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液で処理して、シランカップリング層のカルボキシル基と環状サッカライド誘導体のアミノ基とのアミド化反応により表面に親水性有機物層を形成する、防曇性プラスチックの製造方法である。

【0066】第3の方法の工程i)および工程ii)は、上述した第1方法のものと同一である。

【0067】第3の方法の工程iii)は、つぎのとおりである。

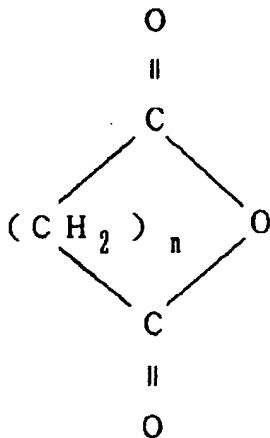
【0068】まず、シランカップリング層の表面を、上

15

記酸無水物を含む処理液で処理して、シランカップリング層のアミノ基と酸無水物とのアミド化反応により酸無水物をシランカップリング層に結合させる。

【0069】一般式

【化12】



(式中、nは0または整数1～4である。)で表される酸無水物としては、

n=0の場合の無水シュウ酸

1の場合の無水マロン酸

2の場合の無水コハク酸

3の場合の無水グルタル酸

4の場合の無水アジピン酸

が用いられる。特に反応性に優れた酸無水物は、分子が構造上5員環を形成する無水コハク酸(n=2)である。

【0070】上記酸無水物を含む処理液による具体的処理手段としては、表面にシランカップリング層を有するプラスチック基板を酸無水物の水溶液中に浸漬する方法が一般的である。これにより、シランカップリング層のアミノ基と酸無水物とのアミド化反応が生じ、シランカップリング層の表面にカルボキシル基が導入される。

【0071】処理液中の酸無水物濃度としては、濃厚なものの方が反応効率が良いが、溶解性を考慮して1～20重量%が好ましい。

【0072】処理液のpHとしては中性付近が好ましく、pHをNaOH水溶液の添加で調整して6.8～7.0に維持することが望ましい。

【0073】アミド化反応は室温下で進行するが、反応促進のため若干の加温は差し支えない。

【0074】こうして、シランカップリング層の表面にカルボキシル基を導入した後、このカルボキシル基を有するプラスチック基板を、1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液で処理して、シランカップリング層のカルボキシル基と環状サッカライド誘導体のアミノ基とのアミド化反応によりシランカップリング層の表面に親水性有機物層を形成する。

【0075】この表面修飾工程は、第1の方法の工程ii)と同じく、

16

①カルボキシル基の活性化、

②アミド結合の形成、

および③反応終了後の洗浄・乾燥、の3段階からなる。

【0076】①カルボキシル基の活性化

第1の方法と同様な操作で調製された緩衝液に、カルボキシル基の活性化縮合剤としてWSClを添加し、ここに、表面にカルボキシル基を有するプラスチック基板を浸漬し、NaOH水溶液およびHCl水溶液でpHを4.2～5.0に、液温を0～4℃にそれぞれ維持しながら、活性中間体が生成するまで、混合液を2～4時間激しく攪拌する。

【0077】環状サッカライド誘導体のうち非水性溶媒に可溶なものについては、非水性溶媒の使用も可能であり、その場合MESは不要となる。カルボキシル基活性化縮合剤としては上記のほかDCCDも使用可能である。

【0078】いずれの溶液系の場合も、反応促進剤として、HOBtやHOOBtやHOSuを用いると、副生成物の生成が抑えられ、反応収率が向上するので、反応促進剤の使用が好ましい。

【0079】②アミド結合の形成

前段階で活性化されたカルボキシル基を表面に有するプラスチック基板を、1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液中に浸漬し、液温を低温例えば0～4℃にしたまま反応終了まで同液を攪拌する方法が一般的である。

③反応終了後の洗浄・乾燥は、第1の方法と同様の操作によって行うことができる。こうして、外表面に親水性有機物層を備えた防曇性プラスチックが得られる。

【0080】つぎに、この発明による第4の方法について説明する。

【0081】この発明による第4の方法は、第1の方法における工程i)および工程ii)の操作の後、工程iii)において、シランカップリング層の表面を、一般式

$\text{OHC}(\text{CH}_2)_n\text{CHO}$
(式中、nは0または整数1～4である。)で表されるジアルデヒド化合物を含む処理液で処理して、シランカップリング層のアミノ基とジアルデヒド化合物の一方のアルデヒド基とのシッフ塩基形成によりシランカップリング層の表面に他方のアルデヒド基を導入し、さらに1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液で処理して、シランカップリング層の他方のアルデヒド基と環状サッカライド誘導体のアミノ基とのシッフ塩基形成により表面に親水性有機物層を形成する、防曇性プラスチックの製造方法である。

【0082】第4の方法の工程i)および工程ii)は、上述した第1方法のものと同一である。

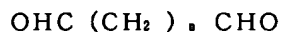
【0083】第4の方法の工程iii)は、つぎのとおりである。

【0084】まず、プラスチック基板を上記ジアルデヒ

17

ド化合物を含む処理液で処理して、シランカップリング層のアミノ基とジアルデヒド化合物の一方のアルデヒド基とのシッフ塩基形成によりシランカップリング層の表面に他方のアルデヒド基を導入する。

【0085】一般式



(式中、nは0または整数1～4である。)で表されるジアルデヒド化合物としては、

n=0の場合のオキザルアルデヒド

1の場合のマロンアルデヒド

2の場合のスクシンアルデヒド

3の場合のグルタルアルデヒド

4の場合のアジピンアルデヒド

が用いられる。特に安定性および反応性に優れたジアルデヒド化合物はグルタルアルデヒド(n=3)である。

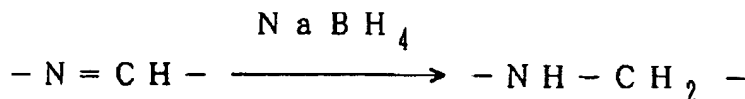
【0086】上記ジアルデヒド化合物を含む処理液による具体的処理手段としては、表面にシランカップリング層を有するプラスチック基板をジアルデヒド化合物の水溶液中に浸漬する方法が一般的である。これにより、シランカップリング層のアミノ基とジアルデヒド化合物の一方のアルデヒド基とのシッフ塩基形成によりシランカップリング層の表面に他方のアルデヒド基が導入される。

【0087】処理液中のジアルデヒド化合物濃度としては、濃厚なものの方が反応効率が良いが、溶解性を考慮して1～20重量%が好ましい。

【0088】処理液のpHとしては中性付近が好ましく、pHをリン酸緩衝液などの緩衝液を用いて6.8～7.0に維持することが望ましい。

【0089】シッフ塩基の形成反応は室温下で進行するが、反応促進のため若干の加温は差し支えない。

【0090】こうして、シランカップリング層の表面にアルデヒド基を導入した後、このアルデヒド基を有する*



つぎに、この発明による第5の方法について説明する。

【0099】この発明による第5の方法は、第1の方法における工程i)および工程ii)の操作の後、工程iii)において、シランカップリング層の表面を、1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体に一般式

(式中、nは0または整数1～4である。)で表されるジアルデヒド化合物の一方のアルデヒド基とを脱水縮合させてなるシッフ塩基を含む修飾液で処理して、シランカップリング層のアミノ基とシッフ塩基の他方のアルデヒド誘導体のアミノ基とのシッフ塩基形成により表面に親水性有機物層を形成する、防曇性プラスチックの製造方法である。

【0100】第5の方法の工程i)および工程ii)は、

18

*プラスチック基板を、1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液で処理して、シランカップリング層のアルデヒド基と環状サッカライド誘導体のアミノ基とのシッフ塩基の形成反応によりシランカップリング層の表面に親水性有機物層を形成する。

【0091】1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体は、第2の方法で例示したものを利用することができる。

【0092】上記修飾液による具体的処理手段としては、表面にアルデヒド基を有するプラスチック基板を該修飾液中に浸漬し、液温を低温例えば0～4℃に維持したまま反応終了まで同液を攪拌する方法が一般的である。これにより、シランカップリング層のアルデヒド基と環状サッカライド誘導体のアミノ基とのシッフ塩基の形成反応が生じ、シランカップリング層が親水性の環状サッカライドによって修飾される。

【0093】修飾液中の上記環状サッカライド誘導体の濃度としては、濃厚なものの方が反応効率が良いが、溶解性を考慮して1～20重量%が好ましい。

【0094】処理液のpHとしては中性付近が好ましく、pHをリン酸緩衝液などの緩衝液を用いて6.0～7.0に維持することが望ましい。

【0095】シッフ塩基の形成反応は室温下で進行するが、反応促進のため若干の加温は差し支えない。

【0096】反応が終了したら、上記プラスチック基板を液から取り出し、未反応物を蒸留水で洗い流し、減圧定温乾燥器中で乾燥を行う。こうして、外表面に親水性有機物層を備えた防曇性プラスチックが得られる。

【0097】この時、さらにNaBH₄などの還元剤でシッフ塩基の還元を行い、下記反応式に示すように、シッフ塩基を安定な2級アミンに導くことも好ましい。

【0098】

【化13】

上述した第1方法のものと同一である。

【0101】第5の方法の工程iii)は、つぎのとおりである。

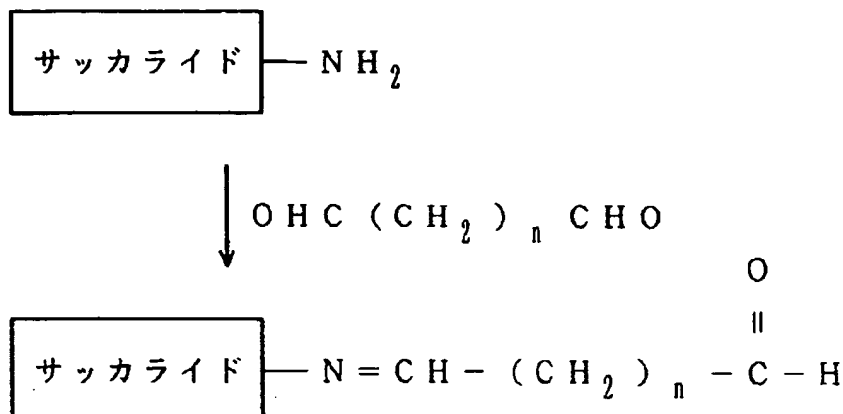
【0102】シランカップリング層の表面を、1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体に上記一般式で表されるジアルデヒド化合物の一方のアルデヒド基とを脱水縮合させてなるシッフ塩基を含む修飾液で処理する。

【0103】1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体は、第2の方法で例示したものを利用することができる。また、ジアルデヒド化合物は、第4の方法で例示したものを利用することができる。

【0104】上記環状サッカライド誘導体の1級アミノ基に上記ジアルデヒド化合物の一方のアルデヒド基を脱水縮合させてシッフ塩基を形成する反応は、下記式で表

される。

【0105】



上記反応式によるシッフ塩基形成反応において、環状サッカライド誘導体およびジアルデヒド化合物の濃度としては、濃厚なものの方が反応効率が良いが、溶解性を考慮して1~20重量%が好ましい。

【0106】処理液のpHとしては中性付近が好ましく、pHをリン酸緩衝液などの緩衝液を用いて6.0~7.0に維持することが望ましい。

【0107】シッフ塩基の形成反応は室温下で進行するが、反応促進のため若干の加温は差し支えない。

【0108】こうして得られた上記シッフ塩基を含む修飾液で、表面にアミノ基を有するプラスチック基板を処理して、シランカップリング層のアミノ基とシッフ塩基の他方のアルデヒド基とのシッフ塩基形成により表面に親水性有機物層を形成する。上記修飾液による具体的処理手段としては、表面にアミノ基を有するプラスチック基板を該修飾液中に浸漬する方法が一般的である。

【0109】反応が終了したら、上記プラスチック基板を液から取り出し、未反応物を蒸留水で洗い流し、減圧定温乾燥器中で乾燥を行う。こうして、外表面に親水性有機物層を備えた防曇性プラスチックが得られる。

【0110】つぎに、この発明による第6の方法について説明する。

【0111】この発明による第6の方法は、第1の方法における工程i)および工程ii)の操作の後、工程iii)において、シランカップリング層の表面を、一般式

$\text{CH}_2 = \text{CHR} - \text{COOH}$
(式中、Rは炭素数1~6のアルキレン基または単結合である。)で表される不飽和カルボン酸を含む処理液で処理して、シランカップリング層のアミノ基と脂肪族不飽和カルボン酸のカルボキシル基とのアミド化反応によりシランカップリング層の表面にビニル基を導入し、ビニル基のエポキシ基への酸化後、さらに、1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液で処理して、シランカップリング層のエポキシ基と環状サッカライド誘導体のアミノ基との反応により表面に親水性有機物層を形成する、防曇性プラスチックの製造方法であ

*【化14】

*

る。

【0112】第6の方法の工程i)および工程ii)は、上述した第1方法のものと同じである。

【0113】第6の方法の工程iii)は、つぎのとおりである。

【0114】まず、表面にアミノ基を有するシランカップリング層の表面を、ビニル基を有する脂肪族不飽和カルボン酸を含む処理液で処理して、シランカップリング層のアミノ基と脂肪族不飽和カルボン酸のカルボキシル基とのアミド化反応によりシランカップリング層の表面にビニル基を導入する。

【0115】一般式



で表される不飽和カルボン酸において、アルキレン基Rが大きすぎると反応後の組成物分子が高高かつ配向の調節が難しくなるため、Rとしては単結合または炭素数1~6のアルキレン基が好ましい。不飽和カルボン酸としては反応性の点からアクリル酸(R=単結合)が好ましい。

【0116】第6の方法の工程iii)は、

①カルボキシル基の活性化、

②アミド結合の形成、

③ビニル基の酸化

④環状サッカライド誘導体による表面修飾

および⑤反応終了後の洗浄・乾燥、の5段階からなる。

【0117】①カルボキシル基の活性化

アミド(ペプチド)結合を形成するために、カルボキシル基活性化縮合剤として、DMF、DMSOやTHFなどの非水性溶媒が用いられるが、これらの無水溶液中にカルボキシル基の活性化縮合剤としてWSC IまたはDCCDを投入し、ここに上記不飽和カルボン酸を添加し、液温0~4℃を維持しながら活性中間体が生成されるまで反応液を2~4時間激しく攪拌する。

【0118】この場合、反応促進剤として、HOBtやHOObtやHOSuを用いると、副生成物の生成が抑えられ、反応収率が向上するので、反応促進剤の使用が

好ましい。

【0119】②アミド結合の形成

前段階で活性化された不飽和カルボン酸の溶液中に、シランカップリング層を有するプラスチック基板を浸漬し、液温を低温例えば0～4℃に維持したまま反応終了まで同液を攪拌する。

【0120】こうして、シランカップリング層の1級アミノ基に、不飽和カルボン酸のカルボキシル基をアミド結合させ、表面にビニル基を有するプラスチック基板を得る。

【0121】③ビニル基の酸化（エポキシ基の導入）

表面にビニル基を有するプラスチック基板のビニル基をエポキシ基に酸化する。

【0122】本段階での酸化剤としては、アルケンのエポキシ化剤として一般に用いられる過酸を使用する。特に比較的安定で常温で結晶のため取り扱いが簡単な、m-クロロ過安息香酸（mCPBA）を使用する。

【0123】このとき、過酸のラジカル的分解を防ぐために、例えば4, 4'-チオビス-6-tert-ブチル-3-メチルフェノールなどのラジカル阻止剤を共存させることにより、ジクロロメタンなどの溶媒中で比較的高温で反応を行うことが可能である。

【0124】具体的には、表面にビニル基を有するプラスチック基板を乾燥した後、無水ジクロロメタン中でmCPBAと氷冷下に反応終了まで混合攪拌して、表面にエポキシ基を有するプラスチック基板を得る。

【0125】④環状サッカライド誘導体による表面修飾
表面にエポキシ基を有するプラスチック基板を、ついで、1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液で処理して、シランカップリング層のエポキシ基と環状サッカライド誘導体のアミノ基との反応により表面に親水性有機物層を形成する。

【0126】1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体は、第2の方法で例示したものを利用することができる。

【0127】具体的には、表面にエポキシ基を有するプラスチック基板を、50℃程度に加温した1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液に浸漬し、加温しながら攪拌する。修飾液の溶媒としては、例えば、水、エタノール、メタノール、キシレンなど、ケト基を持たない各種溶媒が使用できる。ただし、ケト基を有するアセトンやメチルエチルケトンはアミンと反応してケチミンを生成するため使用できない。

【0128】このとき、反応触媒として3級アミン（例えば、（トリージメチルアミノ）メチルフェノールなど）を若干量添加することも、反応性向上のために好ましい。

【0129】⑤反応終了後の洗浄・乾燥は、第1の方法と同様の操作によって行うことができる。こうして、外表面に親水性有機物層を備えた防曇性プラスチックが得

られる。

【0130】つぎに、この発明による第7の方法について説明する。

【0131】この発明による第7の方法は、第1の方法における工程i) および工程ii) の操作の後、工程iii) において、シランカップリング層の表面を、一般式



（式中、Rは炭素数1～6のアルキレン基または単結合である。）で表される不飽和カルボン酸に1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体をアミド化反応させさらにそのビニル基をエポキシ基へ酸化してなるエポキシ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液で処理して、環状サッカライド誘導体のエポキシ基とシランカップリング層のアミノ基との反応により表面に親水性有機物層を形成する、防曇性プラスチックの製造方法である。

【0132】第7の方法の工程i) および工程ii) は、上述した第1方法のものと同一である。

【0133】第7の方法の工程iii) は、つぎのとおりである。

【0134】シランカップリング層の表面を、一般式



（式中、Rは炭素数1～6のアルキレン基または単結合である。）で表される不飽和カルボン酸に1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体をアミド化反応させさらにそのビニル基をエポキシ基へ酸化してなるエポキシ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液で処理する。

【0135】1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体は、第2の方法で例示したものを利用することができる。

【0136】一般式



で表される不飽和カルボン酸において、アルキレン基Rが大きすぎると反応後の組成物分子が嵩高かつ配向の調節が難しくなるため、Rとしては単結合または炭素数1～6のアルキレン基が好ましい。不飽和カルボン酸としては反応性の点からアクリル酸（R＝単結合）が好ましい。

【0137】第7の方法の工程iii) は、

①カルボキシル基の活性化、

②アミド結合の形成、

③ビニル基の酸化

④環状サッカライド誘導体による表面修飾

および⑤反応終了後の洗浄・乾燥、の5段階からなる。

【0138】①カルボキシル基の活性化

アミド化反応を効率よく行うために、上記不飽和カルボン酸のカルボキシル基を活性化する。

【0139】まず、緩衝液として0.1N-MES水溶液を調製し、NaOH水溶液およびHCl水溶液でpH

を4.2～5.0に、液温を0～4℃にそれぞれ維持する。この緩衝液に、カルボキシル基の活性化縮合剤としてWSC Iと、上記不飽和カルボン酸とを添加し、NaOH水溶液およびHCl水溶液でpHを4.2～5.0に、液温を0～4℃にそれぞれ維持しながら、活性中間体が生成するまで、混合液を2～4時間激しく攪拌する。

【0140】反応促進剤として、HOBtやHOObtやHOSuを用いると、副生成物の生成が抑えられ、反応収率が向上するので、反応促進剤の使用が好ましい。

【0141】②アミド結合の形成

前段階で活性化された不飽和カルボン酸に、1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体を反応させて、ビニル基を有する環状サッカライド誘導体を得る。アミド化反応は、具体的には、活性化された不飽和カルボン酸に、1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体を、前者：後者＝2：3のモル比で混合し、NaOH水溶液およびHCl水溶液でpHを4.2～5.0に、液温を0～4℃にそれぞれ維持しながら、反応完了まで混合物を攪拌する。

【0142】③ビニル基の酸化（エポキシ基の導入）

前段階で得られたビニル基を有する環状サッカライド誘導体のビニル基をエポキシ基に酸化する。

【0143】本段階での酸化剤としては、アルケンのエポキシ化剤として一般に用いられる過酸を使用する。特に比較的安定で常温で結晶のため取扱いが簡単な、m-クロロ過安息香酸（mCPBA）を使用する。

【0144】このとき、過酸のラジカル的分解を防ぐために、例えば4,4'-チオビス-6-tert-ブチル-3-メチルフェノールなどのラジカル阻止剤を共存させることにより、ジクロロメタンなどの溶媒中で比較的高温で反応を行うことが可能である。

【0145】具体的には、ビニル基を有する環状サッカライド誘導体を乾燥した後、無水ジクロロメタン中でmCPBAと氷冷下に反応終了まで混合攪拌して、エポキシ基を有する環状サッカライド誘導体を得る。

【0146】④環状サッカライド誘導体による表面修飾
ついで、表面に1級アミノ基を有するプラスチック基板を、エポキシ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液で処理して、シランカップリング層のアミノ基と環状サッカライド誘導体のエポキシ基との反応により表面に親水性有機物層を形成する。

【0147】具体的には、表面に1級アミノ基を有するプラスチック基板を、50℃程度に加熱したエポキシ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液に浸漬し、加熱しながら攪拌する。修飾液の溶媒としては、例えば、水、エタノール、メタノール、キシレンなど、ケト基を持たない各種溶媒が使用できる。ただし、ケト基を有するアセトンやメチルエチルケトンはアミンと反応してケチミンを生成するため使用できない。

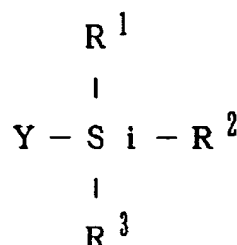
【0148】このとき、反応触媒として3級アミン（例えば、（トリージメチルアミノ）メチルフェノールなど）を若干量添加することも、反応性向上のために好ましい。

【0149】⑤反応終了後の洗浄・乾燥は、第1の方法と同様の操作によって行うことができる。こうして、外表面に親水性有機物層を備えた防曇性プラスチックが得られる。

【0150】つぎに、この発明による第8の方法について説明する。

【0151】この発明による第8の方法は、第1の方法における工程i)の操作の後、工程ii)において、金属酸化物層の表面に、一般式

【化15】



（式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一または異なり、ハロゲン原子、アミノ基、低級アルコキシ基、低級アルキル基またはフェニル基である。ただし、 R^1 、 R^2 および R^3 のうち少なくとも1つはハロゲン原子、アミノ基または低級アルコキシ基である。Yは末端にエポキシ基を有する低級アルキル基である。）で表されるシラン化合物を含む液を塗布してシランカップリング層を形成し、工程iii)において、シランカップリング層の表面を、1級アミノ基を有する環状サッカライドを含む修飾液で処理して、シランカップリング層のエポキシ基と1級アミノ基を有する環状サッカライドのアミノ基との反応により表面に親水性有機物層を形成する、防曇性プラスチックの製造方法である。

【0152】第8の方法の工程i)は、上述した第1の方法のものと同一である。

【0153】第8の方法の工程ii)は、つぎのとおりである。

【0154】工程i)で形成した金属酸化物層の表面に、ついで、上記シラン化合物を含むシランカップリング剤液を塗布する。

【0155】上記シラン化合物の置換基 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一または異なり、ハロゲン原子、アミノ基、低級アルコキシ基、低級アルキル基またはフェニル基である。ただし、 R^1 、 R^2 および R^3 のうち少なくとも1つはハロゲン原子、アミノ基または低級アルコキシ基である。Yは末端にエポキシ基を有する低級アルキル基である。

【0156】シラン化合物は、上記のごとくハロゲン原子、アミノ基または低級アルコキシ基を少なくとも1つ

有する。シラン化合物のハロゲン原子、アミノ基または低級アルコキシ基は、保存中の自己重合を防ぎ、かつ加水分解基として作用する。加水分解によって生じたシラノール基(Si-OH基)は、上記金属酸化物層のSi-O部分、Ti-O部分およびAl-O部分と結合する。

【0157】低級アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシなどの炭素数5以下のアルコキシ基が例示される。

【0158】 R^1 、 R^2 、 R^3 およびYとしての低級アルキル基は、好ましくは、メチル、エチル、プロピルなどの炭素数6以下のアルキル基である。

【0159】 R^1 、 R^2 および R^3 として低級アルキル基またはフェニル基を導入することにより、末端にエポキシ基を有する低級アルキル基Yの、金属酸化物層に対する配向を調整することができる。 R^1 、 R^2 および R^3 としての低級アルキル基の炭素数が6を越えると、加水分解基 R^1 、 R^2 および R^3 と金属酸化物層との結合反応が抑制されるので、 R^1 、 R^2 および R^3 は炭素数6以下の低級アルキル基もしくはフェニル基であることが好ましい。

【0160】シラン化合物の例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジフェニルクロロシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリクロロシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0161】シラン化合物を塗布する方法としては、第1の方法と同様に行うことができる。

【0162】第8の方法の工程iii)は、つぎのとおりである。

【0163】この工程では、シランカップリング層の表面を、1級アミノ基を有する環状サッカライドを含む修飾液で処理して、シランカップリング層のエポキシ基と1級アミノ基を有する環状サッカライドのアミノ基との反応により表面に親水性有機物層を形成する。

【0164】1級アミノ基を有する環状サッカライドは、第2の方法で例示したものを利用することができる。

【0165】具体的には、表面にエポキシ基を有するプラスチック基板を、50℃程度に加熱した1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液に浸漬し、加熱しながら攪拌する。修飾液の溶媒としては、例えば、水、エタノール、メタノール、キシレンなど、ケト基を持たない各種溶媒が使用できる。ただし、ケト基を有するアセトンやメチルエチルケトンはアミンと反応してケチミンを生成するため使用できない。

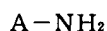
【0166】このとき、反応触媒として3級アミン(例えば、(トリージメチルアミノ)メチルフェノールな

ど)を若干量添加することも、反応性向上のために好ましい。

【0167】反応が終了したら上記プラスチック基板を液から取り出し、未反応物を蒸留水で洗い流し、減圧定温乾燥器中で乾燥を行う。こうして、外表面に親水性有機物層を備えた防曇性プラスチックが得られる。

【0168】つぎに、この発明による第9の方法について説明する。

【0169】この発明による第9の方法は、第8の方法における工程i)および工程ii)の操作の後、工程iii)において、シランカップリング層の表面を、一般式

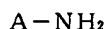


(式中、Aは水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホン基よりなる群から選ばれる少なくとも1つの親水性官能基を有する炭素数1~6のアルキル基である。)で表される1級アミン化合物を含む修飾液で処理して、シランカップリング層のエポキシ基と1級アミン化合物のアミノ基との反応により表面に親水性有機物層を形成する、防曇性プラスチックの製造方法である。

【0170】第9の方法の工程i)および工程ii)は、上述した第8の方法のものと同一である。

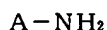
【0171】第9の方法の工程iii)は、つぎのとおりである。

【0172】この工程では、シランカップリング層の表面を、一般式



(式中、Aは水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホン基よりなる群から選ばれる少なくとも1つの親水性官能基を有する炭素数1~6のアルキル基である。)で表される1級アミン化合物を含む修飾液で処理する。

【0173】一般式



(式中、Aは水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホン基よりなる群から選ばれる少なくとも1つの親水性官能基を有する炭素数1~6のアルキル基である。)で表される1級アミン化合物は、グルコサミンおよびその塩類、ガラクトサミンおよびその塩類、マンノサミンおよびその塩類、コンドロイチン、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロピレンジオール、アミノグアニジンおよびその塩類、アミノエタンスルホン酸(タウリン)、グリシン、グルタミン酸、アルギニン、セリン、スレオニンなどのように、一分子中に1級アミノ基と親水性官能基部分を有する低分子化合物の総称である。

【0174】具体的には、表面にエポキシ基を有するプラスチック基板を、50~70℃程度に加熱した1級アミノ基を有する上記アミン誘導体を含む修飾液に浸漬し、加熱しながら攪拌する。修飾液の溶媒としては、例えば、水、エタノール、メタノール、キシレンなど、ケト基を持たない各種溶媒が使用できる。ただし、ケト基

27

を有するアセトンやメチルエチルケトンがアミンと反応してケチミンを生成するため使用できない。

【0175】修飾液のpHは、1級アミン化合物の反応性が最も向上するpH9程度のアルカリ性に水酸化ナトリウムなどを用いてあらかじめ調整し、1級アミンを塩酸塩などから遊離した状態にしておくのが好ましい。

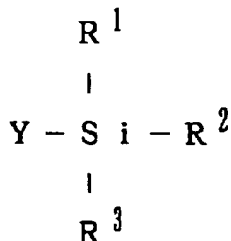
【0176】このとき、反応触媒として3級アミン（例えば、（トリージメチルアミノ）メチルフェノールなど）を若干量添加することも、反応性向上のために好ましい。

【0177】反応が終了したら上記プラスチック基板を液から取り出し、未反応物を蒸留水で洗い流し、減圧定温乾燥器中で乾燥を行う。こうして、外表面に親水性有機物層を備えた防曇性プラスチックが得られる。

【0178】つぎに、この発明による第10の方法について説明する。

【0179】この発明による第10の方法は、第1の方法の工程i)の後、工程ii)において金属酸化物層の表面に、一般式

【化16】



（式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一または異なり、ハロゲン原子、アミノ基、低級アルコキシ基、低級アルキル基またはフェニル基である。ただし、 R^1 、 R^2 および R^3 のうち少なくとも1つはハロゲン原子、アミノ基または低級アルコキシ基である。Yは末端にエポキシ基を有する低級アルキル基である。）で表されるシラン化合物と、一般式

$A-NH_2$

（式中、Aは水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホン基よりなる群から選ばれる少なくとも1つの親水性官能基を有する炭素数1～6のアルキル基である。）で表される1級アミン化合物との反応物を含む修飾液で処理を施して、表面に親水性有機物層を形成する工程とからなる、防曇性プラスチックの製造方法である。

【0180】第10の方法の工程i)は、上述した第1の方法のものと同じである。

【0181】第10の方法の工程ii)は、つぎのとおりである。

【0182】上記シラン化合物は、第8の方法で例示したものを利用することができる。

【0183】一方、一般式

$A-NH_2$

で表される1級アミン化合物は、第9の方法で例示した

28

ものを利用することができる。

【0184】シラン化合物と1級アミン化合物との反応物を含む修飾液を調製するには、つぎのようにする。

【0185】適当な濃度のシラン化合物と1級アミン誘導体とを含む溶液を50～70℃程度に加熱しながら攪拌して、シラン化合物と1級アミン誘導体を結合させる。上記溶液の溶媒としては、例えば、水、エタノール、メタノール、キシレンなど、ケト基を持たない各種溶媒が使用できる。ただし、ケト基を有するアセトンやメチルエチルケトンがアミンと反応してケチミンを生成するため使用できない。そして、溶媒は、使用するプラスチック基板の耐溶性、シラン化合物の加水分解基 R^1 、 R^2 および R^3 の加水分解のしやすさ、およびシラン化合物の自己重合遅延の観点から、シラン化合物の性質に応じて最適のものを選択する。

【0186】上記反応物を含む溶液、すなわち修飾液のpHは、1級アミン化合物の反応性が最も向上するpH9程度のアルカリ性に水酸化ナトリウム水溶液などを用いてあらかじめ調整し、1級アミンを塩酸塩などから遊離した状態にしておくのが好ましい。

【0187】このとき、反応触媒として3級アミン（例えば、（トリージメチルアミノ）メチルフェノールなど）を若干量添加することも、反応性向上のために好ましい。

【0188】シラン化合物と1級アミン化合物との反応物を含む修飾液の塗布は、つぎのように行う。

【0189】プラスチック基板に修飾液を塗布する方法としては、単純な刷毛塗りのほか、ディッピング法、スピンコーティング、スプレー法なども有効である。

【0190】修飾液は希釈しないで使用してもよいが、膜厚を薄くかつ均一に塗布するために、これを適当な溶媒（例えば、水、エタノール、メタノール、ベンゼン、ヘキサン、トルエンなど）で任意の濃度に希釈して使用しても構わない。

【0191】希釈溶媒は、使用するプラスチック基板の耐溶性、シラン化合物の加水分解基 R^1 、 R^2 、 R^3 の加水分解のしやすさ、およびシラン化合物の自己重合遅延の観点から、シラン化合物の性質に応じて最適のものが選択する。

【0192】修飾液塗布後の膜の硬化および基板と膜との結合をより一層強化にするため乾燥を行う。

【0193】乾燥は、加熱乾燥や若干加熱しながらの減圧乾燥によって行う。修飾液塗布直後は多量の溶剤成分が残存しているため、乾燥工程に先立って風乾（例えばエタノールを用いた場合、室温であれば1時間程度）を行う。

【0194】乾燥は、基板となるプラスチックの耐熱性も考慮し室温から上限はプラスチック基材の耐熱温度までの温度範囲で行うのがよい。

【0195】必要乾燥処理時間は乾燥温度によるが、例

29

えばポリカーボネートを基板に用いた場合、110℃で10分程度で十分である。

【0196】あまり高い温度で加熱できないときは処理時間を長くする。例えばポリエチレンを基板に用いた場合40℃で少なくとも1昼夜程度この温度を保つ。

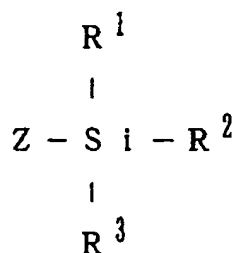
【0197】熱処理を減圧雰囲気で行う方法を併用すれば、乾燥処理にかかる時間を短縮することが可能である。

【0198】反応が終了したら上記プラスチック基板を液から取り出し、未反応物を蒸留水で洗い流し、減圧定温乾燥器中で乾燥を行う。こうして、外表面に親水性有機物層を備えた防曇性プラスチックが得られる。

【0199】つぎに、この発明による第11の方法について説明する。

【0200】この発明による第11の方法は、第1の方法における工程i)の操作の後、工程ii)において、金属酸化物層の表面に、一般式

【化17】



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一または異なり、ハロゲン原子、アミノ基、低級アルコキシ基、低級アルキル基またはフェニル基である。ただし、 R^1 、 R^2 および R^3 のうち少なくとも1つはハロゲン原子、アミノ基または低級アルコキシ基である。 Z は末端にビニル基を有する低級アルキル基である。)で表されるシラン化合物を含む液を塗布してシランカップリング層を形成する工程と、

iii) シランカップリング層のビニル基をエポキシ基へ酸化する工程と、

iv) シランカップリング層の表面を、1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液で処理して、シランカップリング層のエポキシ基とサッカライド誘導体のアミノ基との反応により表面に親水性有機物層を形成する工程とからなる、防曇性プラスチックの製造方法である。

【0201】第11の方法の工程i)は、上述した第1の方法のものと同一である。

【0202】第11の方法の工程ii)は、つぎのとおりである。

【0203】①シランカップリング剤液の塗布
工程i)で形成した金属酸化物層の表面に、上記シラン化合物を含むシランカップリング剤液を塗布する。

【0204】上記シラン化合物の置換基 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一または異なり、ハロゲン原子、アミノ

30

基、低級アルコキシ基、低級アルキル基またはフェニル基である。ただし、 R^1 、 R^2 および R^3 のうち少なくとも1つはハロゲン原子、アミノ基または低級アルコキシ基である。 Z は末端にビニル基を有する低級アルキル基である。

【0205】シラン化合物は、上記のごとくハロゲン原子、アミノ基または低級アルコキシ基を少なくとも1つ有する。シラン化合物のハロゲン原子、アミノ基または低級アルコキシ基は、保存中の自己重合を防ぎ、かつ加水分解基として作用する。加水分解によって生じたシラノール基($Si-OH$ 基)は、上記金属酸化物層の $Si-O$ 部分、 $Ti-O$ 部分および $Al-O$ 部分と結合する。

【0206】低級アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシなどの炭素数5以下のアルコキシ基が例示される。

【0207】 R^1 、 R^2 、 R^3 および Z としての低級アルキル基は、好ましくは、メチル、エチル、プロピルなどの炭素数6以下のアルキル基である。

【0208】 R^1 、 R^2 および R^3 として低級アルキル基またはフェニル基を導入することにより、末端にビニル基を有する低級アルキル基 Z の、金属酸化物層に対する配向を調整することができる。 R^1 、 R^2 および R^3 としての低級アルキル基の炭素数が6を越えると、加水分解基 R^1 、 R^2 および R^3 と金属酸化物層との結合反応が抑制されるので、 R^1 、 R^2 および R^3 は炭素数6以下の低級アルキル基もしくはフェニル基であることが好ましい。

【0209】シラン化合物の例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリ(β -メトキシエトキシ)シランなどが挙げられる。

【0210】シラン化合物を塗布する方法としては、単純な刷毛塗りはもとより、ディッピング法、スピンコーティング法、スプレー法なども有効である。

【0211】シランカップリング剤液の塗布に当たり、シラン化合物は希釈しないで原液のままでもよいが、層厚を薄くかつ均一に塗布するには、これを適当な溶媒(例えば、水、エタノール、メタノール、ベンゼン、ヘキサン、トルエンなど)で任意の濃度に希釈して使用するのがよい。希釈溶媒としては、シラン化合物の加水分解基 R^1 、 R^2 および R^3 の加水分解のしやすさ、およびシラン化合物の自己重合遅延の観点から、シラン化合物の性質に応じて最適のものを選択する。

【0212】②塗布後の乾燥

シランカップリング剤液の塗布後、シランカップリング層を固化し、かつシラン化合物を金属酸化物層に強固に結合させるために、シランカップリング層の乾燥を行う。

【0213】乾燥は、加熱乾燥や若干加熱しながらの減

圧乾燥によって行う。シラン化合物塗布直後は多量の溶剤成分が残存しているため、乾燥工程に先立って風乾を行うのがよい。例えば希釈溶媒としてエタノールを用いた場合、室温であれば約1時間風乾を行う。乾燥温度は、基板となるプラスチックの耐熱性も考慮して、下限は室温から上限はプラスチック基板の耐熱温度までの範囲で適宜設定される。乾燥時間は乾燥温度によるが、例えばポリカーボネートからなる基板の場合、乾燥温度110℃で10分程度の処理で充分である。あまり高い温度での乾燥ができない場合は処理時間を長くする。例えばポリエチレンからなる基板の場合、乾燥温度40℃で少なくとも1昼夜程度その温度を保つ。熱処理を減圧雰囲気中で行うと、乾燥工程にかかる時間を短縮することが可能である。

【0214】③ビニル基の酸化（エポキシ基の導入）は、第6の方法と同様の操作で行うことができる。

【0215】具体的には、ビニル基を有するプラスチック基板を乾燥した後、無水ジクロロメタン中でmCPBAと氷冷下に反応終了まで混合攪拌して、表面にエポキシ基を有するプラスチック基板を得る。

【0216】④環状サッカライド誘導体による表面修飾について、表面にエポキシ基を有するプラスチック基板を、1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液で処理して、シランカップリング層のエポキシ基と環状サッカライド誘導体のアミノ基との反応により表面に親水性有機物層を形成する。

【0217】1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体は、第2の方法で例示したものを利用することができる。

【0218】具体的には、表面にエポキシ基を有するプラスチック基板を、50℃程度に加熱した1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液に浸漬し、加熱しながら攪拌する。修飾液の溶媒としては、例えば、水、エタノール、メタノール、キシレンなど、ケト基を持たない各種溶媒が使用できる。ただし、ケト基を有するアセトンやメチルエチルケトンはアミンと反応してケチミンを生成するため使用できない。

【0219】このとき、反応触媒として3級アミン（例えば、（トリージメチルアミノ）メチルフェノールなど）を若干量添加することも、反応性向上のために好ましい。

【0220】⑤反応終了後の洗浄・乾燥

反応が終了したら上記プラスチック基板を液から取り出し、未反応物を蒸留水で洗い流し、減圧定温乾燥器中で乾燥を行う。こうして、外表面に親水性有機物層を備えた防曇性プラスチックが得られる。

【0221】つぎに、この発明による第12の方法について説明する。

【0222】この発明による第12の方法は、第11の方法における工程i)および工程ii)の操作の後、工程

iii)において、シランカップリング層のビニル基をカルボキシル基へ酸化し、工程iv)において、シランカップリング層の表面を、1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液で処理して、シランカップリング層のカルボキシル基とサッカライド誘導体のアミノ基とのアミド化反応により表面に親水性有機物層を形成する、防曇性プラスチックの製造方法である。

【0223】第12の方法の工程i)およびii)は第11の方法のものと同一である。

【0224】第12の方法の工程iii)のビニル基の酸化（カルボキシル基の導入）はつぎのように行う。

【0225】前段階で得られたビニル基を有するシランカップリング層のビニル基をカルボキシル基に酸化する。

【0226】本段階での酸化は、アルカリ性過マンガン酸酸化もしくは四酸化オスミウム酸化、および水酸基に酸化されてからの硫酸-ピリジン酸化処理など各種一般的な酸化処理法により行われる。

【0227】第12の方法の工程iv)はつぎのように行う。

【0228】①カルボキシル基の活性化

アミド化反応を効率よく行うために、シランカップリング層のカルボキシル基を活性化する。

【0229】第1の方法と同様の操作で調製された緩衝液に、カルボキシル基の活性化縮合剤としてWSC Iを添加し、ここに、表面にカルボキシル基を有するプラスチック基板を浸漬し、NaOH水溶液およびHCl水溶液でpHを4.2～5.0に、液温を0～4℃にそれぞれ維持しながら、活性中間体が生成するまで、混合液を2～4時間激しく攪拌する。反応促進剤として、HOBtやHOObtやHOSuを用いると、副生成物の生成が抑えられ、反応収率が向上するので、反応促進剤の使用が好ましい。

【0230】②環状サッカライド誘導体による表面修飾について、表面にカルボキシル基を有するプラスチック基板を、1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液で処理して、シランカップリング層のカルボキシル基と環状サッカライド誘導体のアミノ基とのアミド化反応により表面に親水性有機物層を形成する。

【0231】1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体は、第2の方法で例示したものを利用することができる。

【0232】具体的には、表面にカルボキシル基を有するプラスチック基板を、1級アミノ基を有する環状サッカライド誘導体を含む修飾液に浸漬し、温度を0～4℃に維持したまま反応終了まで攪拌する。

【0233】③反応終了後の洗浄・乾燥

反応が終了したら上記プラスチック基板を液から取り出し、未反応物を蒸留水で洗い流し、減圧定温乾燥器中で乾燥を行う。こうして、外表面に親水性有機物層を備え

た防曇性プラスチックが得られる。

【0234】

【実施例】つぎに、この発明を具体的に説明するために、この発明の一例を示す実施例およびこれとの比較を示す比較例をいくつか挙げ、さらに得られた防曇性プラスチックの性能試験結果を示す。

【0235】なお、この発明の第1の方法に対応する実施例は実施例1～7および77～83、第2の方法に対応する実施例は実施例8～13および84～89、第3の方法に対応する実施例は実施例14～19および90～95、第4の方法に対応する実施例は実施例20～25および96～101、第5の方法に対応する実施例は実施例26～31および102～107、第6の方法に対応する実施例は実施例32～37および108～113、第7の方法に対応する実施例は実施例38～43および114～119、第8の方法に対応する実施例は実施例44～49および120～125、第9の方法に対応する実施例は実施例50～56および126～131、第10の方法に対応する実施例は実施例57～63および132～137、第11の方法に対応する実施例は実施例64～69および138～143、第12の方法に対応する実施例は実施例70～76および144～149である。 SiO_2 - TiO_2 系中の SiO_2 と TiO_2 のモル分率および SiO_2 - Al_2O_3 系中の SiO_2 と Al_2O_3 のモル分率は、X線光電子分光分析装置（日本電子社製、JPS-90SX）を用いて、X線光電子分光分析（以下、ESCAとする）によるSiとTiまたはSiとAlのピーク面積により求めた。

【0236】各反応段階は、フーリエ変換赤外分光光度計の赤外全反射吸収（FT-IRのATR）型により追跡し、各反応の終点を確認した。

【0237】実施例1

1) 金属酸化物層の形成

まず、プラスチック基板としてポリカーボネート製の平板状シートをエタノールついで蒸留水で洗浄した。

【0238】次に、このプラスチック基板をスパッタリング装置（日本真空技術社製、型式；SH-100）に取り付けた。ターゲットとしては、 SiO_2 ターゲットの上に TiO_2 の蒸着用ペレット（径10mm×高さ5mm）を、面積比 SiO_2 / TiO_2 がほぼ50/50となるように配置したものを用いた。

【0239】真空槽を内圧 5×10^{-6} Torrに減圧した後、同槽に高純度のアルゴンガスを導入し、内圧を 5×10^{-3} Torrとし、高周波投入電力100Wで120分間スパッタリングを行った。端部に設けた段差より触針法（スローン社製、型式；Dektak3030）で SiO_2 - TiO_2 層の厚みを測定したところ、1.5 μm であった。

【0240】形成された SiO_2 - TiO_2 層の組成をESCAにより分析したところ、 SiO_2 / TiO_2 の

モル比は、55/45であった。

【0241】ii) シランカップリング層の形成

次に、水95重量部にシラン化合物として γ -アミノプロピルトリエトキシシラン5重量部を混合してなるカップリング剤液を、50℃に加温しながら30分間攪拌した。

【0242】このシランカップリング剤液中に上記金属酸化物被覆プラスチック基板を浸漬した。浸漬時間は約20秒、引き上げ速度は0.5 cm/秒とした。こうして、ディッピング法によりプラスチック基板の金属酸化物層の上にシランカップリング剤液を塗布した。塗布後、処理済みプラスチック基板を減圧下に60℃で2時間乾燥させた。この乾燥により、カップリング層を固化し、かつシラン化合物を金属酸化物層に強固に結合させた。

【0243】iii) 親水性有機物層の形成

ついで、緩衝液として0.1NのMES水溶液を調製し、これを冷却槽に入れて液温を0～4℃に維持すると共に、NaOH水溶液およびHCl水溶液でpHを4.2～5.0に調整した。

【0244】この緩衝液に、カルボキシル基の活性化縮合剤としてWSCl、反応促進剤としてHOBt、およびカルボキシル基を有する直鎖状サッカライド誘導体として酒石酸をそれぞれ添加し、各々の濃度が0.5N-WSCl、0.5N-HOBt、および0.1N-酒石酸となるように、混合水溶液を調製した。

【0245】この混合水溶液のpHをNaOH水溶液およびHCl水溶液で4.2～5.0に調整し、液温を0～4℃に維持しながら、この水溶液を2時間激しく攪拌した。

【0246】前段階で活性化されたカルボキシル基を有する直鎖状サッカライド誘導体の溶液中に、前工程で得られたカップリング層を有するプラスチック基板を浸漬し、液温を維持したまま反応終了まで同液を攪拌した。

【0247】反応終了後、プラスチック基板を液から取り出し、未反応物を蒸留水で洗い流し、同基板を乾燥器中で60℃で乾燥した。

【0248】こうして、添付図面に示すように、外表面に親水性有機物層を備えた防曇性プラスチックが得られる。

【0249】実施例2

1) 金属酸化物層の形成

まず、プラスチック基板としてポリカーボネート製の平板状シートをエタノールついで蒸留水で洗浄した。

【0250】この基板を真空蒸着装置（大阪光電機社製）に取り付け、ベルジャー内圧が 1×10^{-5} Torr以下になるまでベルジャーを排気した。

【0251】その後、電子ビームで SiO_2 （山中セミコンダクター社製）を加熱、熔融して、プラスチック基板上に SiO_2 層を形成した。

【0252】層形成中は、基板の強制加熱および酸素ガスの導入は行わなかった。層形成中の圧力は、 $2 \sim 3 \times 10^{-6}$ Torr であった。

【0253】端部に設けた段差より触針法（スローン社製、型式；Dektak 3030）でSiO₂層の厚みを測定したところ、3 μmであった。

【0254】次に、SiO₂層で被覆されたプラスチック基板をスパッタリング装置（日本真空技術社製、型式；SH-100）に取り付けた。ターゲットとしては、SiO₂ターゲットの上にTiO₂の蒸着用ペレット（径10mm×高さ5mm）を、面積比SiO₂/TiO₂がほぼ50/50となるように配置したものをを用いた。

【0255】真空槽を内圧 5×10^{-6} Torrに減圧した後、同槽に高純度のアルゴンガスを導入し、内圧を 5×10^{-3} Torrとし、高周波投入電力100Wで10分間スパッタリングを行った。端部に設けた段差より触針法（スローン社製、型式；Dektak 3030）でSiO₂-TiO₂層の厚みを測定したところ、0.15 μmであった。

【0256】形成されたSiO₂-TiO₂層の組成をESCAにより分析したところ、SiO₂/TiO₂のモル比は、55/45であった。

【0257】工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例1と同様に操作を行った。

【0258】実施例3

工程i)では、実施例2と同様に操作を行った。

【0259】工程ii)において、シランカップリング剤液として、水47重量部とエタノール47重量部の混合液にシラン化合物としてγ-アミノプロピルトリメトキシシラン6重量部を混合してなるカップリング剤液を用いた以外、実施例1と同様に操作を行った。

【0260】工程iii)では、実施例1と同様に操作を行った。

【0261】実施例4

工程i)では、実施例2と同様に操作を行った。

【0262】工程ii)において、シランカップリング剤液として、トルエン95重量部にγ-アミノプロピルトリメトキシシラン5重量部を混合してなるカップリング剤液を用いた。このカップリング剤液を50℃に加熱しながら30分間攪拌した後、スピンコーティング法を用いて上記金属酸化物被覆プラスチック基板の表面に塗布した。このスピンコーティング法における回転数は毎分2000回、回転時間は5秒とした。塗布後、処理済みプラスチック基板を定温乾燥器内に入れ、110℃で2時間乾燥させた。

【0263】工程iii)では、カルボキシル基を有する直鎖状サッカライドの溶液としてD-グルコン酸を0.5 mol/l含む水溶液を用いた以外、実施例1と同様に操

作を行った。

【0264】実施例5

工程i)では、実施例2と同様に操作を行った。

【0265】工程ii)において、シランカップリング剤液として、水47重量部とエタノール47重量部の混合液にシラン化合物としてN-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン6重量部を混合してなるカップリング剤液を用いた以外、実施例4と同様に操作を行った。

【0266】工程iii)では、実施例4と同様に操作を行った。

【0267】実施例6

工程i)では、まず、プラスチック基板としてポリカーボネート製の平板状シートをエタノールついで蒸留水で洗浄した。

【0268】この基板を真空蒸着装置（大阪光電電気社製）に取り付け、ベルジャー内圧が 1×10^{-5} Torr以下になるまでベルジャーを排気した。

【0269】その後、電子ビームで蒸発原料を加熱、熔融して、プラスチック基板上にSiO₂-TiO₂層を形成した。

【0270】蒸発原料としては、SiO₂とTiO₂をSiO₂/TiO₂モル比が80/20となるようにアルミナ増場で粉碎混合し、ペレット状に固めたものを使用した。

【0271】層形成中は、基板の強制加熱および酸素ガスの導入は行わなかった。層形成中の圧力は、 $3 \sim 4 \times 10^{-6}$ Torrであった。

【0272】端部に設けた段差より触針法（スローン社製、DEKTA 3030）でSiO₂-TiO₂層の厚みを測定したところ、2 μmであった。

【0273】形成されたSiO₂-TiO₂層の組成をESCAにより分析したところ、SiO₂/TiO₂のモル比は、82/18であった。

【0274】工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

【0275】工程iii)では、カルボキシル基を有する直鎖状サッカライドとして、側鎖に環状サッカライドを有するラクトピオン酸を用いた以外、実施例1と同様に操作を行った。

【0276】実施例7

工程i)では、実施例6と同様に操作を行った。

【0277】工程ii)において、シランカップリング剤液として、水47重量部とエタノール47重量部の混合液にシラン化合物としてN-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン6重量部を混合してなるカップリング剤液を用いた以外、実施例6と同様に操作を行った。

【0278】工程iii)では、実施例6と同様に操作を行った。

【0279】実施例8

i) 金属酸化物層の形成

まず、プラスチック基板としてポリカーボネート製の平板状シートをエタノールついで蒸留水で洗浄した。この基板上に実施例6と同じ手法で真空蒸着法によって $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ からの層厚 $3\mu\text{m}$ の金属酸化物層を形成した。

【0280】蒸発原料としては、 SiO_2 と TiO_2 を $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ モル比が $15/85$ となるようにアルミナ増場で粉碎混合し、ペレット状に固めたものを使用した。

【0281】形成された $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 層の組成をESCAにより分析したところ、 $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ のモル比は、 $18/82$ であった。

【0282】工程ii) では、実施例1と同様に操作を行った。

【0283】iii) 親水性有機物層の形成

ついで、 0.1N のMES緩衝溶液で $\text{pH}6.8 \sim 7.0$ に調整した α -ケトグルタル酸とグルコサミンの混合液(モル比 $=3:2$)を調製し、室温で反応終了まで攪拌した。

【0284】この混合液を冷却槽に入れて温度を $0 \sim 4^\circ\text{C}$ に維持し、 NaOH 水溶液および HCl 水溶液で pH を $4.2 \sim 5.0$ に調整維持した。

【0285】これに $\text{WSCl}:\text{HOBt}$ (反応生成物1モルに対するモル比 $=2:2$)を投入し、液温を $0 \sim 4^\circ\text{C}$ 、 NaOH 水溶液および HCl 水溶液で pH を $4.2 \sim 5.0$ に維持し、活性中間体が生成するまで $2 \sim 4$ 時間攪拌した。この溶液中に先のシラン処理反応後乾燥させたアミノ基を有するプラスチックを浸漬し、液温 $0 \sim 4^\circ\text{C}$ を維持しながら反応終了まで攪拌した。

【0286】反応終了後、プラスチック基板を液から取り出し、未反応物を蒸留水で洗い流し、同基板を乾燥器中で 60°C で乾燥した。

【0287】こうして、添付図面に示すように、外表面に親水性有機物層を備えた防曇性プラスチックが得られる。

【0288】実施例9

工程i) では、実施例8と同様に操作を行った。

工程ii) では、実施例3と同様に操作を行った。

工程iii) では、実施例8と同様に操作を行った。

【0289】実施例10

工程i) では、実施例8と同様に操作を行った。

工程ii) では、実施例4と同様に操作を行った。

工程iii) では、アミノ基を有する環状サッカライドとしてD-ガラクトサミン塩酸塩を用いた以外、実施例8と同様に操作を行った。

【0290】実施例11

工程i) では、実施例8と同様に操作を行った。

工程ii) では、実施例5と同様に操作を行った。

工程iii) では、実施例10と同様に操作を行った。

【0291】実施例12

工程i) では、プラスチック基板としてポリカーボネート製の平板状シートを用い、この基板上に実施例6と同じ手法で真空蒸着法によって $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ からの層厚 $3\mu\text{m}$ の金属酸化物層を形成した。

【0292】蒸発原料としては、 SiO_2 と TiO_2 を $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ モル比が $40/60$ となるようにアルミナ増場で粉碎混合し、ペレット状に固めたものを使用した。

【0293】形成された $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 層の組成をESCAにより分析したところ、 $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ のモル比は、 $51/49$ であった。

【0294】工程ii) では、実施例1と同様に操作を行った。

工程iii) では、アミノ基を有する環状サッカライドとして、D-マンノサミン塩酸塩を用いた以外、実施例8と同様に操作を行った。

【0295】実施例13

工程i) では、実施例12と同様に操作を行った。

工程ii) では、実施例7と同様に操作を行った。

工程iii) では、実施例12と同様に操作を行った。

【0296】実施例14

i) 金属酸化物層の形成

まず、プラスチック基板としてポリカーボネート製の平板状シートをエタノールついで蒸留水で洗浄した。

【0297】次に、このプラスチック基板をスパッタリング装置(日本真空技術社製、型式;SH-100)に取り付けた。ターゲットとしては、 SiO_2 ターゲットの上に TiO_2 の蒸着用ペレット(径 $10\text{mm} \times$ 高さ 5mm)を、面積比 $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ がほぼ $80/20$ となるように配置したものを用いた。

【0298】真空槽を内圧 $5 \times 10^{-6}\text{Torr}$ に減圧した後、同槽に高純度のアルゴンガスを導入し、内圧を $5 \times 10^{-3}\text{Torr}$ とし、高周波投入電力 100W で 120 分間スパッタリングを行った。端部に設けた段差より触針法(スローン社製、型式;Dektak3030)で $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 層の厚みを測定したところ、 $1.5\mu\text{m}$ であった。

【0299】形成された $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 層の組成をESCAにより分析したところ、 $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ のモル比は、 $82/18$ であった。

【0300】工程ii) では、実施例1と同様に操作を行った。

【0301】iii) 親水性有機物層の形成

ついで、 NaOH 水溶液で $\text{pH}6.8 \sim 7.0$ に調整した無水コハク酸 10 重量%溶液を調製した。

【0302】この溶液に上記処理済みプラスチック基板を浸漬し、室温で 1 時間攪拌した後、蒸留水で水洗し、減圧下 60°C で 2 時間乾燥させた。

【0303】について、緩衝液として0.1NのMES水溶液を調製し、これを冷却槽に入れて液温を0~4℃に維持すると共に、NaOH水溶液およびHCl水溶液でpHを4.2~5.0に調整した。

【0304】この緩衝液に、カルボキシル基の活性化縮合剤としてWSCl、反応促進剤としてHOBt、およびカルボキシル基を有する直鎖状サッカライド誘導体として酒石酸をそれぞれ添加し、各々の濃度が0.5N-WSCl、0.5N-HOBt、および0.1N-酒石酸となるように、混合水溶液を調製した。

【0305】この混合水溶液のpHをNaOH水溶液およびHCl水溶液で4.2~5.0に調整し、液温を0~4℃に維持しながら、この水溶液を2時間激しく攪拌した。

【0306】について、グルコサミン塩酸塩を1Nとなるように添加し、液温を0~4℃に維持したまま反応終了まで攪拌を続けた。

【0307】反応終了後、プラスチック基板を液から取り出し、未反応物を蒸留水で洗い流し、同基板を乾燥器中で60℃で乾燥した。

【0308】こうして、添付図面に示すように、外表面に親水性有機物層を備えた防曇性プラスチックが得られる。

【0309】実施例15

工程i)では、実施例14と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例3と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例14と同様に操作を行った。

【0310】実施例16

工程i)では、実施例14と同様に操作を行った。

【0311】工程ii)では、シランカップリング剤として、トルエン95重量部にγ-アミノプロピルトリメトキシシラン5重量部を混合してなるカップリング剤液を用いたこと以外は、実施例4と同様に操作を行った。

【0312】工程iii)では、アミノ基を有する環状サッカライドとしてD-ガラクトサミン塩酸塩を用いた以外、実施例14と同様に操作を行った。

【0313】実施例17

工程i)では、実施例14と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例5と同様に操作を行った。

工程iii)では実施例16と同様に操作を行った。

【0314】実施例18

工程i)では、まず、プラスチック基板としてポリカーボネート製の平板状シートをエタノールついで蒸留水で洗浄した。この基板上に実施例1と同じ手法でスパッタリング法によってSiO₂-TiO₂からなる層厚1.2μmの金属酸化物層を形成した。

【0315】ターゲットとしては、SiO₂ターゲットの上にTiO₂の蒸着用ベレット(径10mm×高さ5mm)を、面積比SiO₂/TiO₂がほぼ20/80となるように配置したものを用いた。

【0316】形成されたSiO₂-TiO₂層の組成をESCAにより分析したところ、SiO₂/TiO₂のモル比は、23/77であった。

【0317】工程ii)では、実施例14と同様に操作を行った。

【0318】工程iii)では、アミノ基を有する環状サッカライドとしてD-マンノサミン塩酸塩を用いた以外、実施例14と同様に操作を行った。

【0319】実施例19

10 工程i)では、実施例18と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例7と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例18と同様に操作を行った。

【0320】実施例20

工程i)では、実施例2と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

【0321】iii)親水性有機物層の形成

について、0.1Nのリン酸緩衝溶液でpH6.8~7.0に調整したグルタルアルデヒド10%溶液を調製した。

20 【0322】この溶液に上記処理済みプラスチックを浸漬し、室温で反応終了まで攪拌した後、pH7.0のリン酸緩衝溶液で洗浄し、減圧下60℃で2時間乾燥させた。

【0323】その後、pH6.3のリン酸緩衝溶液とグルコサミン塩酸塩を、前者が0.1Nに、後者が1Nになるように混合し、この液に前工程で得られたカップリング層を有するプラスチック基板を浸漬し、液温を維持したまま反応終了まで同液を攪拌した。

30 【0324】反応終了後、プラスチック基板を液から取り出し、未反応物を蒸留水で洗い流し、同基板を乾燥器中で60℃で乾燥した。

【0325】こうして、添付図面に示すように、外表面に親水性有機物層を備えた防曇性プラスチックが得られる。

【0326】実施例21

実施例20の工程i)、工程ii)および工程iii)を経て得られた処理品を5重量%NaBH₄-DMF溶液中で還元処理し、シッフ塩基を安定な2級アミンに導いた。

【0327】実施例22

40 工程i)では、実施例20と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例16と同様に操作を行った。

工程iii)では、アミノ基を有する環状サッカライドの溶液としてD-ガラクトサミン塩酸塩を用いた以外、実施例20と同様に操作を行った。

【0328】実施例23

実施例22の工程i)、工程ii)および工程iii)を経て得られた処理品を5重量%NaBH₄-DMF溶液中で還元処理し、シッフ塩基を安定な2級アミンに導いた。

【0329】実施例24

50 工程i)では、まず、プラスチック基板としてポリカー

ポネート製の平板状シートをエタノールついで蒸留水で洗浄した。この基板上に実施例6と同じ手法で真空蒸着法によって SiO_2 - TiO_2 からなる層厚 $3\mu\text{m}$ の金属酸化物層を形成した。

【0330】蒸発原料としては、 SiO_2 と TiO_2 を $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ モル比が30/70となるようにアルミナ増場で粉碎混合し、ペレット状に固めたものを使用した。

【0331】形成された SiO_2 - TiO_2 層の組成をESCAにより分析したところ、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ のモル比は、35/65であった。

【0332】工程ii)では、実施例20と同様に操作を行った。

工程iii)では、アミノ基を有する環状サッカライドとしてD-マンノサミン塩酸塩を用いた以外、実施例20と同様に操作を行った。

【0333】実施例25

工程i)では、実施例24と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例7と同様に操作を行った。

工程iii)では実施例24と同様に操作を行い、その後、得られた処理品を5重量% NaBH_4 -DMF溶液中で還元処理し、シッフ塩基を安定な2級アミンに導いた。

【0334】実施例26

工程i)では、実施例12と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

【0335】iii)親水性有機物層の形成

ついで、0.1Nのリン酸緩衝溶液でpH6.8~7.0に調整したグルコースアミン塩酸塩とグルタルアルデヒドとの等モル混合溶液を調製し、室温で反応終了まで攪拌した。

【0336】この溶液に上記処理済みプラスチックを浸漬し、室温で反応終了まで攪拌した。

【0337】反応終了後、プラスチック基板を液から取り出し、未反応物をpH7.0のリン酸緩衝溶液で洗い流し、同基板を乾燥器中で60℃で乾燥した。

【0338】こうして、添付図面に示すように、外表面に親水性有機物層を備えた防曇性プラスチックが得られる。

【0339】実施例27

実施例26の工程i)、工程ii)および工程iii)を経て得られた処理品を5重量% NaBH_4 -DMF溶液中で還元処理し、シッフ塩基を安定な2級アミンに導いた。

【0340】実施例28

工程i)では、実施例26と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例16と同様に操作を行った。

工程iii)では、アミノ基を有する環状サッカライドの溶液としてD-ガラクトサミン塩酸塩を用いた以外、実施例26と同様に操作を行った。

【0341】実施例29

実施例28の工程i)、工程ii)および工程iii)を経て

得られた処理品を5重量% NaBH_4 -DMF溶液中で還元処理し、シッフ塩基を安定な2級アミンに導いた。

【0342】実施例30

工程i)では、実施例24と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例26と同様に操作を行った。

工程iii)では、アミノ基を有する環状サッカライドとしてD-マンノサミン塩酸塩を用いた以外、実施例26と同様に操作を行った。

【0343】実施例31

工程i)では、実施例30と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例7と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例30と同様に操作を行い、その後、得られた処理品を5重量% NaBH_4 -DMF溶液中で還元処理し、シッフ塩基を安定な2級アミンに導いた。

【0344】実施例32

工程i)では、実施例12と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

【0345】iii)親水性有機物層の形成

ついで、アクリル酸とWSClとHOBt(モル比=1:5:5)の無水DMF溶液を調製し、これを冷却槽に入れて液温0~4℃を維持したまま活性中間体が生成されるまで2~4時間攪拌した。この溶液中に先にシラン処理後乾燥させたプラスチック基板を浸漬し、反応終了まで攪拌した。

【0346】反応終了後、乾燥させたプラスチック基板を0.1NのmCPBAの無水ジクロロメタン溶液中に浸漬し、氷冷下反応終了まで攪拌した。

【0347】次に、50℃に加温した1Nのグルコサミン塩酸塩の水溶液に触媒量の(トリージメチルアミノ)メチルフェノールを加え、これに上記プラスチックを浸漬し、50℃を維持しながら反応終了まで攪拌した。

【0348】反応終了後、プラスチック基板を液から取り出し、未反応物を蒸留水で洗い流し、同基板を乾燥器中で60℃で乾燥した。

【0349】こうして、添付図面に示すように、外表面に親水性有機物層を備えた防曇性プラスチックが得られる。

【0350】実施例33

工程i)では、実施例12と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例3と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例32と同様に操作を行った。

【0351】実施例34

工程i)では、実施例12と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例16と同様に操作を行った。

工程iii)では、アミノ基を有する環状サッカライドとしてD-ガラクトサミン塩酸塩を用いた以外、実施例32と同様に操作を行った。

【0352】実施例35

工程i)では、実施例12と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例5と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例34と同様に操作を行った。

【0353】実施例36

工程i)では、実施例24と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

工程iii)では、アミノ基を有する環状サッカライドとしてD-マンノサミン塩酸塩を用いた以外、実施例32と同様に操作を行った。

【0354】実施例37

工程i)では、実施例24と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例7と同様に操作を行った。

工程iii)では実施例36と同様に操作を行った。

【0355】実施例38

工程i)では、実施例12と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

【0356】iii)親水性有機物層の形成

ついで、NaON水溶液およびHCl水溶液でpH4.2~5.0に調整した0.1NのMES緩衝溶液を冷却槽に入れてその温度を0~4℃に維持し、これにアクリル酸とWSClとHOBt(モル比=1:5:5)の混合物を投入し、液温を0~4℃に、NaON水溶液およびHCl水溶液でpHを4.2~5.0に維持し、活性中間体が生成されるまで2~4時間攪拌した。

【0357】この液にグルコサミン塩酸塩を、アミン：アクリル酸モル比=3:2で投入し、反応終了後、アミド生成物を分離精製し乾燥させた。

【0358】このアミド生成物を含む無水ジクロロメタン中に、アミド生成物：過酸mCPBAモル比=2:5でmCPBAを添加し、混合液を氷冷下に攪拌した。

【0359】反応終了後、酸化生成物を分離精製し、この生成物の約0.1N濃度の水溶液を準備した。

【0360】この水溶液に触媒量の(トリ-ジメチルアミノ)メチルフェノールを加え、ついで上記プラスチック基板を浸漬し、温度を50℃に維持しながら反応終了まで攪拌した。

【0361】反応終了後、プラスチック基板を液から取り出し、未反応物を蒸留水で洗い流し、同基板を乾燥器中で60℃で乾燥した。

【0362】こうして、添付図面に示すように、外表面に親水性有機物層を備えた防曇性プラスチックが得られる。

【0363】実施例39

工程i)では、実施例12と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例3と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例38と同様に操作を行った。

【0364】実施例40

工程i)では、実施例12と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例16と同様に操作を行った。

工程iii)では、アミノ基を有する環状サッカライドとしてD-ガラクトサミン塩酸塩を用いた以外、実施例38

と同様に操作を行った。

【0365】実施例41

工程i)では、実施例12と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例5と同様に操作を行った。

工程iii)では実施例40と同様に操作を行った。

【0366】実施例42

工程i)では、実施例24と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

10 工程iii)では、アミノ基を有する環状サッカライドとしてD-マンノサミン塩酸塩を用いた以外、実施例38と同様に操作を行った。

【0367】実施例43

工程i)では、実施例24と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例7と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例42と同様に操作を行った。

【0368】実施例44

工程i)では、実施例12と同様に操作を行った。

【0369】ii)シランカップリング層の形成

次に、水98重量部にシラン化合物としてァーグリシドキシプロビルトリメトキシシラン2重量部を混合してなるカップリング剤液を、50℃に加温しながら30分間攪拌した。

【0370】このシランカップリング剤液中に上記金属酸化物被覆プラスチック基板を浸漬した。浸漬時間は約20秒、引き上げ速度は0.5cm/秒とした。こうして、ディッピング法によりプラスチック基板の金属酸化物層の上にシランカップリング剤液を塗布した。塗布後、処理済みプラスチック基板を110℃の定温乾燥器中に入れ1時間乾燥させた。この乾燥により、カップリング層を固化し、かつシラン化合物を金属酸化物層に強固に結合させた。

【0371】iii)親水性有機物層の形成

次に、グルコサミン塩酸塩1重量部に5Nの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して塩酸塩を溶解させ、この液を塩酸水溶液でpH9に調整した後、トリ(ジメチルアミノメチル)フェノールを触媒量添加し、温度を50℃に加温した。

【0372】このグルコサミン溶液中に、前工程で得られたカップリング層を有するプラスチック基板を浸漬し、液温を維持したまま反応終了まで同液を攪拌した。

【0373】反応終了後、プラスチック基板を液から取り出し、未反応物を蒸留水で洗い流し、同基板を乾燥器中で60℃で乾燥した。

【0374】こうして、添付図面に示すように、外表面に親水性有機物層を備えた防曇性プラスチックが得られる。

【0375】実施例45

工程i)では、実施例12と同様に操作を行った。

50 【0376】工程ii)において、シランカップリング剤液として、水49重量部とエタノール49重量部の混合

液にシラン化合物としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン2重量部を混合してなるカップリング剤液を用いた以外、実施例44と同様に操作を行った。

【0377】工程iii)では、実施例44と同様に操作を行った。

【0378】実施例46

工程i)では、実施例12と同様に操作を行った。

【0379】工程ii)において、シランカップリング剤液として、トルエン95重量部にγ-グリシドキシプロピルトリクロロシラン5重量部を混合してなるカップリング剤液を用いた。このカップリング剤液を50℃に加温しながら60分間攪拌した後、スピンコーティング法を用いて上記金属酸化物被覆プラスチック基板の表面に塗布した。このスピンコーティング法における回転数は毎分2000回、回転時間は5秒とした。塗布後、処理済みプラスチック基板を定温乾燥器内に入れ、110℃で1時間乾燥させた。

【0380】工程iii)では、アミン誘導体としてガラクトサミン塩酸塩を用いた以外、実施例44と同様に操作を行った。

【0381】実施例47

工程i)では、実施例12と同様に操作を行った。

【0382】工程ii)において、シランカップリング剤液として、水48重量部とエタノール48重量部の混合液にシラン化合物としてγ-グリシドキシプロピルトリクロロシラン4重量部を混合してなるカップリング剤液を用いた以外、実施例46と同様に操作を行った。

【0383】工程iii)では、実施例46と同様に操作を行った。

【0384】実施例48

工程i)では、実施例6と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例44と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例44と同様に操作を行った。

【0385】実施例49

工程i)では、実施例6と同様に操作を行った。

【0386】工程ii)において、シランカップリング剤液として、水49重量部とエタノール49重量部の混合液にシラン化合物としてγ-グリシドキシプロピルトリクロロシラン2重量部を混合してなるカップリング剤液を用いた以外、実施例44と同様に操作を行った。

【0387】工程iii)では、実施例44と同様に操作を行った。

【0388】実施例50

工程i)では、実施例8と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例44と同様に操作を行った。

【0389】iii)親水性有機物層の形成

次に、pH9に調整した1Nのアミノエタンスルホン酸(タウリン)のエタノール含有水溶液に(トリージメチルアミノ)メチルフェノールを触媒量添加し、温度を50~70℃に加温した。

【0390】この溶液中に、前工程で得られたカップリング層を有するプラスチック基板を浸漬し、液温を維持したまま反応終了まで同液を攪拌した。

【0391】反応終了後、プラスチック基板を液から取り出し、未反応物を蒸留水で洗い流し、同基板を乾燥器中で60℃で乾燥した。

【0392】こうして、添付図面に示すように、外表面に親水性有機物層を備えた防曇性プラスチックが得られる。

10 【0393】実施例51

工程i)では、実施例8と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例45と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例50と同様に操作を行った。

【0394】実施例52

工程i)では、実施例8と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例46と同様に操作を行った。

工程iii)では、アミン誘導体としてグルタミン酸を用いた以外、実施例50と同様に操作を行った。

【0395】実施例53

20 工程i)では、実施例8と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例47と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例52と同様に操作を行った。

【0396】実施例54

工程i)では、実施例12と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例44と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例50と同様に操作を行った。

【0397】実施例55

工程i)では、実施例12と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例49と同様に操作を行った。

30 工程iii)では、実施例50と同様に操作を行った。

【0398】実施例56

i) 金属酸化物層の形成

まず、プラスチック基板としてポリカーボネート製の平板状シートをエタノールついで蒸留水で洗浄した。

【0399】この基板を真空蒸着装置(大阪光電電気社製)に取り付け、ベルジャー内圧が 1×10^{-5} Torr以下になるまでベルジャーを排気した。この真空蒸着装置には、真空を破ることなく異なった組成の蒸着層が形成されるように、蒸着原料坩堝が3個設けられている。

40 【0400】蒸発原料としては、 SiO_2 (山中セミコングクター社製)、および SiO_2 と TiO_2 を SiO_2/TiO_2 モル比が40/60となるように予めアルミナ坩堝で粉碎混合し、ペレット状に固めたものを使用した。

【0401】まず、 SiO_2 を入れた坩堝に電子ビームが当たるように、 SiO_2 を加熱、熔融して、厚みモニターで実際の厚みが3μmになるように厚みをチェックしながら、プラスチック基板上に SiO_2 層を形成した。

50 【0402】層形成中は、基板の強制加熱および酸素ガ

スの導入は行わなかった。層形成中の圧力は、 $2 \sim 3 \times 10^{-5}$ Torr であった。

【0403】次に、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 系ペレットに電子ビームを当て、 SiO_2 層で被覆されたプラスチック基板上に $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 層を形成した。 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 層の厚みは $0.1 \mu\text{m}$ であった。この段階での圧力は、 $3 \sim 4 \times 10^{-5}$ Torr であった。

【0404】工程ii)では、実施例44と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例50と同様に操作を行った。

【0405】実施例57

工程i)では、実施例12と同様に操作を行った。

【0406】ii) 親水性有機物層の形成

次に、pH9に調整した1Nのアミノエタンスルホン酸(タウリン)のエタノール含有水溶液に(トリージメチルアミノ)メチルフェノールを触媒量添加した。この溶液に2重量%の γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを添加して $60 \sim 70^\circ\text{C}$ に加温し、シラン化合物と1級アミン誘導体が結合を形成するまで攪拌を続けた。こうして、修飾液を調製した。

【0407】この修飾液中に上記金属酸化物被覆プラスチック基板を浸漬した。浸漬時間は約20秒、引き上げ速度は 0.5 cm/秒 とした。

【0408】反応終了後、プラスチック基板を液から取り出し、未反応物を蒸留水で洗い流し、同基板を乾燥器中で 60°C で乾燥した。

【0409】こうして、添付図面に示すように、外表面に親水性有機物層を備えた防曇性プラスチックが得られる。

【0410】実施例58

工程i)では、実施例12と同様に操作を行った。

工程ii)において、1級アミン誘導体としてD-グルコサミンを用いた以外、実施例57と同様に操作を行った。

【0411】実施例59

工程i)では、実施例6と同様に操作を行った。

工程ii)において、修飾液による金属酸化物被覆プラスチック基板の処理方法としてスピンコーティング法を用いた。このスピンコーティング法における回転数を毎分2000回、回転時間を5秒とした以外、実施例57と同様に操作を行った。

【0412】実施例60

工程i)では、実施例6と同様に操作を行った。

工程ii)において、1級アミン誘導体としてグルタミン酸を用いた以外、実施例59と同様に操作を行った。

【0413】実施例61

工程i)では、実施例8と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例60と同様に操作を行った。

【0414】実施例62

工程i)では、実施例8と同様に操作を行った。

工程ii)において、シラン化合物として γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランを用いた以外、実施例60と同様に操作を行った。

【0415】実施例63

工程i)では、実施例56と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例57と同様に操作を行った。

【0416】実施例64

工程i)では、実施例12と同様に操作を行った。

【0417】ii) シランカップリング層の形成

次に、水95重量部にシラン化合物としてビニルトリメトキシシラン5重量部を混合してなるカップリング剤液を、 50°C に加温しながら30分間攪拌した。

【0418】このシランカップリング剤液中に上記金属酸化物被覆プラスチック基板を浸漬した。浸漬時間は約20秒、引き上げ速度は 0.5 cm/秒 とした。こうして、ディッピング法によりプラスチック基板の金属酸化物層の上にシランカップリング剤液を塗布した。塗布後、処理済みプラスチック基板を減圧下に 60°C で2時間乾燥させた。この乾燥により、カップリング層を固化し、かつシラン化合物を $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 層に強固に結合させた。

【0419】iii) ビニル基の酸化

ついで、乾燥させたプラスチック基板を、 0.1 N の mCPBA 無水ジクロロメタン溶液中に浸漬し、氷冷下反応終了まで攪拌した。

【0420】iv) 親水性有機物層の形成

次に、 50°C に加温した1Nのグルコサミン塩酸塩水溶液に触媒量の(トリージメチルアミノ)メチルフェノールを加えた。こうして調製した修飾液に上記プラスチック基板を浸漬し、液温を 50°C に維持しながら反応終了まで同液を攪拌した。

【0421】反応終了後、プラスチック基板を液から取り出し、未反応物を蒸留水で洗い流し、同基板を乾燥器中で 60°C で乾燥した。

【0422】こうして、添付図面に示すように、外表面に親水性有機物層を備えた防曇性プラスチックが得られる。

【0423】実施例65

工程i)では、実施例12と同様に操作を行った。

【0424】工程ii)において、シランカップリング剤液として、水47重量部とエタノール47重量部の混合液にシラン化合物としてビニルトリエトキシシラン6重量部を混合してなるカップリング剤液を用いた以外、実施例64と同様に操作を行った。

【0425】工程iii)では、実施例64と同様に操作を行った。

工程iv)では、実施例64と同様に操作を行った。

【0426】実施例66

工程i)では、実施例12と同様に操作を行った。

【0427】工程ii)において、シランカップリング剤

液として、トルエン95重量部にビニルトリメトキシシラン5重量部を混合してなるカップリング剤液を用いた。このカップリング剤液を50℃に加温しながら30分間攪拌した後、スピンコーティング法を用いて上記金属酸化物被覆プラスチック基板の表面に塗布した。このスピンコーティング法における回転数は毎分2000回、回転時間は5秒とした。塗布後、処理済みプラスチック基板を定温乾燥器内に入れ、110℃で2時間乾燥させた。

【0428】工程iii)では、実施例64と同様に操作を行った。 10

工程iv)では、アミノ基を有する環状サッカライドとしてD-ガラクトサミン塩酸塩を用いた以外、実施例64と同様に操作を行った。

【0429】実施例67

工程i)では、実施例12と同様に操作を行った。

【0430】工程ii)において、シランカップリング剤液として、水47重量部とエタノール47重量部の混合液にシラン化合物としてビニルトリエトキシシラン6重量部を混合してなるカップリング剤液を用いた以外、実施例66と同様に操作を行った。 20

【0431】工程iii)では、実施例64と同様に操作を行った。

工程iv)では、実施例66と同様に操作を行った。

【0432】実施例68

工程i)では、実施例6と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例64と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例64と同様に操作を行った。

工程iv)では、アミノ基を有する環状サッカライドとしてD-マンノサミン塩酸塩を用いた以外、実施例64と同様に操作を行った。 30

【0433】実施例69

工程i)では、実施例6と同様に操作を行った。

【0434】工程ii)において、シランカップリング剤液として、水47重量部とエタノール47重量部の混合液にシラン化合物としてビニルトリ(β-メトキシエトキシ)シラン6重量部を混合してなるカップリング剤液を用いた以外、実施例65と同様に操作を行った。

【0435】工程iii)では、実施例64と同様に操作を行った。

工程iv)では、実施例68と同様に操作を行った。

【0436】実施例70

工程i)では、実施例8と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例64と同様に操作を行った。

【0437】iii)ビニル基の酸化

ついで、0~5℃に冷却したNaOHアルカリ性過マンガン酸カリ水溶液中に上記プラスチックを浸漬し、反応終了まで攪拌した後、希HCl水溶液と蒸留水で水洗した後、減圧下60℃で2時間乾燥させた。

【0438】iv)親水性有機物層の形成

ついで、緩衝液として0.1NのMES水溶液を調整し、これを冷却槽に入れて液温を0~4℃に維持すると共に、NaOH水溶液およびHCl水溶液でpHを4.2~5.0に調整した。

【0439】この緩衝液に、カルボキシル基の活性化縮合剤としてWSCl、および反応促進剤としてHOBtの混合水溶液を、WSClおよびHOBtの濃度が共に0.5Nになるように添加し、NaOH水溶液およびHCl水溶液でpHを4.2~5.0に調整した。この溶液に上記プラスチック基板を浸漬し、液温を0~4℃に維持しながら3時間攪拌した。

【0440】次に、この溶液にグルコサミン塩酸塩を濃度が1Nになるように添加し、液温を0~4℃に維持しながら反応終了まで同液を攪拌した。

【0441】反応終了後、プラスチック基板を液から取り出し、未反応物を蒸留水で洗い流し、同基板を乾燥器中で60℃で乾燥した。

【0442】こうして、添付図面に示すように、外表面に親水性有機物層を備えた防曇性プラスチックが得られる。

【0443】実施例71

工程i)では、実施例8と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例65と同様に操作を行った。

工程iii)において、ビニル基の酸化方法として、四酸化オスmium酸化処理を行った以外、実施例70と同様に操作を行った。

工程iv)では、実施例70と同様に操作を行った。

【0444】実施例72

工程i)では、実施例8と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例66と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例70と同様に操作を行った。

工程iv)では、アミノ基を有する環状サッカライドとしてD-ガラクトサミン塩酸塩を用いた以外、実施例70と同様に操作を行った。

【0445】実施例73

工程i)では、実施例8と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例67と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例70と同様に操作を行った。

工程iv)では、実施例72と同様に操作を行った。

40 【0446】実施例74

工程i)では、実施例12と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例64と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例70と同様に操作を行った。

工程iv)では、アミノ基を有する環状サッカライドとしてD-マンノサミン塩酸塩を用いた以外、実施例70と同様に操作を行った。

【0447】実施例75

工程i)では、実施例12と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例69と同様に操作を行った。

50 工程iii)では、実施例70と同様に操作を行った。

51

工程iv)では、実施例74と同様に操作を行った。

【0448】実施例76

工程i)では、実施例56と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例64と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例70と同様に操作を行った。 *

$C_{18}H_{37}(CH_3)_2N^+(CH_2)_3SO_3^-$	1.0重量部
NaSCN	1.0重量部
$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{9.3}H$	0.5重量部
エタノール	10.0重量部
イオン交換水	バランス

この防曇剤を柔らかな布に含浸し、乾燥後、清浄なスライドガラスに十分に擦り付けた。このスライドガラスを試験片とした。

【0450】比較例2

特開平2-22344号公報記載の実施例に基づき、操作を行った。

【0451】すなわち、ハイドロキノン80重量部とエタノール15重量部と少量の水とを混合した後、この混合液に1Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加して溶液のpHを10とし、ついでこの溶液に水を加えて100重量部の処理液を調製した。

【0452】まず、プラスチック基板としてポリカーボネート製の平板状シートをエタノールついで蒸留水で洗浄し、この基板の上に実施例6と同じ手法で真空蒸着法によって厚み3 μ mのSiO₂層を形成した。

【0453】次に、このようにしてSiO₂で被覆されたプラスチック基板を、上記処理液中に浸漬し、液温60℃で30分間処理した後、処理液から取り出して、温度60℃のオープンで15分間乾燥させた。

【0454】比較例3

工程i)では、まず、プラスチック基板としてポリカーボネート製の平板状シートをエタノールついで蒸留水で洗浄した。

【0455】この基板を真空蒸着装置（大阪光音電気社製）に取り付け、ベルジャー内圧が 1×10^{-5} Torr以下になるまでベルジャーを排気した。

【0456】その後、電子ビームでSiO₂（山中セミコンダクター社製）を加熱、熔融して、プラスチック基板上にSiO₂層を形成した。

【0457】層形成中は、基板の強制加熱および酸素ガスの導入は行わなかった。層形成中の圧力は、 $2 \sim 3 \times 10^{-5}$ Torrであった。

【0458】端部に設けた段差より触針法（スローン社製、型式；Dektak3030）でSiO₂層の厚みを測定したところ、3 μ mであった。

【0459】次に、SiO₂層で被覆されたプラスチック基板をスパッタリング装置（日本真空技術社製、型式；SH-100）に取り付けた。ターゲットとしてはTiO₂ターゲットを用いた。

【0460】真空槽を内圧 5×10^{-6} Torrに減圧し

52

*工程iv)では、実施例70と同様に操作を行った。

【0449】比較例1

特開昭53-58492号公報記載の実施例に基づき、以下の組成の防曇剤を調製した：

た後、同槽に高純度のアルゴンガスを導入し、内圧を 5×10^{-3} Torrとし、高周波投入電力100Wで10分間スパッタリングを行った。端部に設けた段差より触針法（スローン社製、型式；Dektak3030）でTiO₂層の厚みを測定したところ、0.10 μ mであった。

【0461】工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例1と同様に操作を行った。

【0462】比較例4

工程i)では、まず、プラスチック基板としてポリカーボネート製の平板状シートをエタノールついで蒸留水で洗浄した。

【0463】この基板を真空蒸着装置（大阪光音電気社製）に取り付け、ベルジャー内圧が 1×10^{-5} Torr以下になるまでベルジャーを排気した。

【0464】その後、電子ビームでSiO₂（山中セミコンダクター社製）を加熱、熔融して、プラスチック基板上にSiO₂層を形成した。

【0465】層形成中は、基板の強制加熱および酸素ガスの導入は行わなかった。層形成中の圧力は、 $2 \sim 3 \times 10^{-5}$ Torrであった。

【0466】端部に設けた段差より触針法（スローン社製、型式；Dektak3030）でSiO₂層の厚みを測定したところ、3 μ mであった。

【0467】工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例1と同様に操作を行った。

【0468】比較例5

工程i)では、まず、プラスチック基板としてポリカーボネート製の平板状シートをエタノールついで蒸留水で洗浄した。この基板の上に実施例44と同様の手順で真空蒸着法によってTiO₂からなる厚み1.5 μ mの金属酸化物層を形成した。

【0469】蒸発原料としては、実施例44におけるSiO₂とTiO₂からなるペレット状物の代わりにTiO₂のみからなる蒸着用ペレット（山中セミコンダクター社製）を使用した。

【0470】工程ii)では、実施例44と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例44と同様に操作を行った。

【0471】比較例6

工程i)では、比較例4と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例44と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例44と同様に操作を行った。

【0472】比較例7

工程i)では、比較例5と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例57と同様に操作を行った。

【0473】比較例8

工程i)では、比較例4と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例57と同様に操作を行った。

【0474】比較例9

工程i)では、比較例5と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例64と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例64と同様に操作を行った。

工程iv)では、実施例64と同様に操作を行った。

【0475】比較例10

工程i)では、比較例4と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例64と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例64と同様に操作を行った。

工程iv)では、実施例64と同様に操作を行った。

【0476】実施例77

i) 金属酸化物層の形成

まず、プラスチック基板としてポリカーボネート製の平板状シートをエタノールついで蒸留水で洗浄した。

【0477】この基板を真空蒸着装置（大阪光電気社製）に取り付け、ベルジャー内圧が 1×10^{-5} Torr以下になるまでベルジャーを排気した。

【0478】その後、電子ビームで SiO_2 （山中セミコンダクター社製）を加熱、熔融して、プラスチック基板上に SiO_2 層を形成した。

【0479】層形成中は、基板の強制加熱および酸素ガスの導入は行わなかった。層形成中の圧力は、 $2 \sim 3 \times 10^{-5}$ Torrであった。

【0480】端部に設けた段差より触針法（スローン社製、型式；Dektak 3030）で SiO_2 層の厚みを測定したところ、 $3 \mu\text{m}$ であった。

【0481】次に、 SiO_2 層で被覆されたプラスチック基板をスパッタリング装置（日本真空技術社製、型式；SH-100）に取り付けた。ターゲットとしては、 SiO_2 ターゲットの上に Al_2O_3 の蒸着用ベレット（ 10mm 角×高さ 5mm ）を、面積比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ がほぼ $20/80$ となるように配置したものをを用いた。

【0482】真空槽を内圧 5×10^{-6} Torrに減圧した後、同槽に高純度のアルゴンガスを導入し、内圧を 5×10^{-3} Torrとし、高周波投入電力 100W で10分間スパッタリングを行った。端部に設けた段差より触針法（スローン社製、型式；Dektak 3030）で $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 層の厚みを測定したところ、 $0.12 \mu\text{m}$ であった。

$1.2 \mu\text{m}$ であった。

【0483】形成された $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 層の組成をESCAにより分析したところ、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比は、 $23/77$ であった。

【0484】工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例1と同様に操作を行った。

【0485】実施例78

i) 金属酸化物層の形成

10 実施例77におけるスパッタリング工程において、ターゲットとして SiO_2 ターゲットの上に Al_2O_3 の蒸着用ベレット（ 10mm 角×高さ 5mm ）を、面積比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ がほぼ $50/50$ となるように配置したものをを用いたこと以外は、実施例77と同様に操作を行った。端部に設けた段差より触針法（スローン社製、型式；Dektak 3030）で $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 層の厚みを測定したところ、 $0.12 \mu\text{m}$ であった。

20 【0486】形成された $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 層の組成をESCAにより分析したところ、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比は、 $57/43$ であった。

【0487】工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例1と同様に操作を行った。

【0488】実施例79

工程i)では、実施例78と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例3と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例1と同様に操作を行った。

【0489】実施例80

30 工程i)では、実施例78と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例4と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例4と同様に操作を行った。

【0490】実施例81

工程i)では、実施例78と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例5と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例4と同様に操作を行った。

【0491】実施例82

i) 金属酸化物層の形成

40 実施例77におけるスパッタリング工程において、ターゲットとして SiO_2 ターゲットの上に Al_2O_3 の蒸着用ベレット（ 10mm 角×高さ 5mm ）を、面積比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ がほぼ $70/30$ となるように配置したものをを用いたこと以外は、実施例77と同様に操作を行った。端部に設けた段差より触針法（スローン社製、型式；Dektak 3030）で $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 層の厚みを測定したところ、 $0.12 \mu\text{m}$ であった。

50 【0492】形成された $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 層の組成をESCAにより分析したところ、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比は、 $79/21$ であった。

【0493】工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例6と同様に操作を行った。

【0494】実施例83

工程i)では、実施例82と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例7と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例6と同様に操作を行った。

【0495】実施例84

工程i)では、実施例77と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例8と同様に操作を行った。

【0496】実施例85

工程i)では、実施例77と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例3と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例8と同様に操作を行った。

【0497】実施例86

工程i)では、実施例77と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例4と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例10と同様に操作を行った。

【0498】実施例87

工程i)では、実施例78と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例5と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例10と同様に操作を行った。

【0499】実施例88

工程i)では、実施例78と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例12と同様に操作を行った。

【0500】実施例89

工程i)では、実施例78と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例7と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例12と同様に操作を行った。

【0501】実施例90

1) 金属酸化物層の形成

まず、プラスチック基板としてポリカーボネート製の平板状シートをエタノールついで蒸留水で洗浄した。

【0502】次に、このプラスチック基板をスパッタリング装置(日本真空技術社製、型式;SH-100)に取り付けた。ターゲットとしては、 SiO_2 ターゲットの上に Al_2O_3 の蒸着用ペレット(10mm角×高さ5mm)を、面積比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ がほぼ20/80となるように配置したものを用いた。

【0503】真空槽を内圧 $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ に減圧した後、同槽に高純度のアルゴンガスを導入し、内圧を $5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ とし、高周波投入電力100Wで100分間スパッタリングを行った。端部に設けた段差より触針法(スローン社製、型式;Dektak3030)で $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 層の厚みを測定したところ、 $1.1 \mu\text{m}$ であった。

【0504】形成された $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 層の組成をESCAにより分析したところ、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

のモル比は、23/77であった。

【0505】工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例14と同様に操作を行った。

【0506】実施例91

工程i)では、実施例90と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例3と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例14と同様に操作を行った。

【0507】実施例92

10 工程i)では、実施例90と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例16と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例16と同様に操作を行った。

【0508】実施例93

工程i)では、実施例90と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例5と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例16と同様に操作を行った。

【0509】実施例94

工程i)では、実施例77と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

20 工程iii)では、実施例18と同様に操作を行った。

【0510】実施例95

工程i)では、実施例77と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例7と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例18と同様に操作を行った。

【0511】実施例96

工程i)では、実施例78と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例20と同様に操作を行った。

【0512】実施例97

30 工程i)では、実施例78と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例21と同様に操作を行った。

【0513】実施例98

工程i)では、実施例78と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例16と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例22と同様に操作を行った。

【0514】実施例99

i) 金属酸化物層の形成

40 実施例90におけるスパッタリング工程において、ターゲットとして SiO_2 ターゲットの上に Al_2O_3 の蒸着用ペレット(10mm角×高さ5mm)を、面積比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ がほぼ50/50となるように配置したものをを用いたこと以外は、実施例90と同様に操作を行った。

【0515】形成された $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 層の組成をESCAにより分析したところ、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比は、57/43であった。また、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 層の厚みは $1.1 \mu\text{m}$ であった。

【0516】工程ii)では、実施例16と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例23と同様に操作を行った。

【0517】実施例100

工程i)では、実施例99と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例24と同様に操作を行った。

【0518】実施例101

工程i)では、実施例99と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例7と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例25と同様に操作を行った。

【0519】実施例102

工程i)では、実施例77と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例26と同様に操作を行った。

【0520】実施例103

工程i)では、実施例77と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例27と同様に操作を行った。

【0521】実施例104

工程i)では、実施例78と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例16と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例28と同様に操作を行った。

【0522】実施例105

工程i)では、実施例78と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例7と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例25と同様に操作を行った。

【0523】実施例106

工程i)では、実施例82と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例30と同様に操作を行った。

【0524】実施例107

工程i)では、実施例82と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例7と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例31と同様に操作を行った。

【0525】実施例108

i) 金属酸化物層の形成

実施例90におけるスパッタリング工程において、ターゲットとして SiO_2 ターゲットの上に Al_2O_3 の蒸着用ペレット(10mm角×高さ5mm)を、面積比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ がほぼ70/30となるように配置したものをを用いたこと以外は、実施例90と同様に操作を行った。

【0526】形成された $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 層の組成をESCAにより分析したところ、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比は、79/21であった。また、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 層の厚みは、 $1.2\mu\text{m}$ であった。

【0527】工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例32と同様に操作を行った。

【0528】実施例109

工程i)では、実施例108と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例3と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例32と同様に操作を行った。

【0529】実施例110

工程i)では、実施例108と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例16と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例34と同様に操作を行った。

【0530】実施例111

工程i)では、実施例108と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例5と同様に操作を行った。

10 工程iii)では、実施例34と同様に操作を行った。

【0531】実施例112

工程i)では、実施例77と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例36と同様に操作を行った。

【0532】実施例113

工程i)では、実施例77と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例7と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例36と同様に操作を行った。

【0533】実施例114

20 工程i)では、実施例78と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例38と同様に操作を行った。

【0534】実施例115

工程i)では、実施例78と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例3と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例38と同様に操作を行った。

【0535】実施例116

工程i)では、実施例78と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例16と同様に操作を行った。

30 工程iii)では、実施例40と同様に操作を行った。

【0536】実施例117

工程i)では、実施例78と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例5と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例40と同様に操作を行った。

【0537】実施例118

工程i)では、実施例90と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例42と同様に操作を行った。

【0538】実施例119

40 工程i)では、実施例90と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例7と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例42と同様に操作を行った。

実施例120

工程i)では、実施例99と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例44と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例44と同様に操作を行った。

【0539】実施例121

工程i)では、実施例99と同様に操作を行った。

工程ii)では、実施例45と同様に操作を行った。

50 工程iii)では、実施例44と同様に操作を行った。

61

工程ii)では、実施例66と同様に操作を行った。
 工程iii)では、実施例70と同様に操作を行った。
 工程iv)では、実施例72と同様に操作を行った。

【0565】実施例147

工程i)では、実施例78と同様に操作を行った。
 工程ii)では、実施例67と同様に操作を行った。
 工程iii)では、実施例70と同様に操作を行った。
 工程iv)では、実施例72と同様に操作を行った。

【0566】実施例148

工程i)では、実施例108と同様に操作を行った。
 工程ii)では、実施例64と同様に操作を行った。
 工程iii)では、実施例70と同様に操作を行った。
 工程iv)では、実施例74と同様に操作を行った。

【0567】実施例149

工程i)では、実施例108と同様に操作を行った。
 工程ii)では、実施例69と同様に操作を行った。
 工程iii)では、実施例70と同様に操作を行った。
 工程iv)では、実施例74と同様に操作を行った。

【0568】比較例11

工程i)では、まず、プラスチック基板としてポリカーボネート製の平板状シートをエタノールついで蒸留水で洗浄した。この基板上に実施例6と同様の手順で真空蒸着によって Al_2O_3 からなる厚み1.0 μm の金属酸化物層を形成した。蒸発原料としては、実施例6における SiO_2 と TiO_2 からなるペレット状物の代わりに Al_2O_3 のみからなる蒸着用ペレットを使用した。

【0569】工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。

工程iii)では、実施例20と同様に操作を行った。

【0570】比較例12

工程i)では、比較例11と同様に操作を行った。
 工程ii)では、実施例1と同様に操作を行った。
 工程iii)では、実施例32と同様に操作を行った。

【0571】比較例13

工程i)では、比較例11と同様に操作を行った。
 工程ii)では、実施例69と同様に操作を行った。
 工程iii)では、実施例64と同様に操作を行った。
 工程iv)では、実施例68と同様に操作を行った。

【0572】性能試験

実施例および比較例で得られた防曇性プラスチック品について、下記の手法で性能評価を行った。

62

【0573】防曇性1：等級試験

JIS S-4030による評価法を用いた。

【0574】評価はI～IVの4等級で行い、I級が最もよく、IV級が最も悪い。ここでは、II級以上に◎を付し、III級以下に×を付した。

【0575】防曇性2：接触角試験

試験片に蒸留水を滴下した時の接触角を測定した。

【0576】非透水性材料の場合、接触角が 10° 以下であれば防曇性を示すので、ここでは接触角 10° 未満を◎、 10° 以上を×とした。

【0577】防曇性3：呼気試験

試験片を $3^\circ C$ の冷蔵庫中に1時間以上放置して恒温としたものを、 $30^\circ C$ 、湿度90%以上の恒温恒湿室に入れ替え、曇らないものを◎、曇りが生じるものを×とした。

【0578】耐擦傷性1：スチールウール試験

#0000のスチールウールを試験片の表面に押し当て、負荷をかけて往復20回摺動させた。

【0579】摺動により、試験片表面に傷を生じさせる最小負荷重量(g/cm^2)を測定した。

【0580】耐負荷重量 $500g/cm^2$ 以上を◎、 $500\sim 200g/cm^2$ を○、 $200g/cm^2$ 未満を×とした。

【0581】耐擦傷性2：乾式布試験

乾燥したサラシを試験片の表面に当てがい、 $500g/cm^2$ の負荷をかけて往復3,000回摺動させた。試験後に防曇性評価3を行い、防曇耐久性を評価した。

【0582】耐水性：洗浄試験

防曇プラスチックの試験片を30分間流水で洗浄した。

【0583】洗浄後、試験片が乾燥しないうちに耐擦傷性試験1(スチールウール試験)を行った。さらに続いて、防曇性評価3を行った。

【0584】耐水性：温水浸漬

防曇プラスチックの試験片を $60^\circ C$ の温水に4時間浸漬した。

【0585】引上げ後、試験片が乾燥しないうちに耐擦傷性試験2(乾式布試験)を行った。さらに続いて、防曇性評価3を行った。

【0586】評価結果を表1にまとめて示す。

【0587】

【表1】

評価試験結果

	防曇性試験			スチール ウール試験	乾式布 試験	洗浄試験		温水浸漬	
	1	2	3			耐擦傷	防曇	耐擦傷	防曇
実施例 1 ~149	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例 1	◎	◎	◎	◎	×	◎	×	◎	×
比較例 2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	×
比較例 3, 5, 7, 9 11, 12, 13	×	×	×	◎	×	◎	×	◎	×
比較例 4, 6, 8, 10	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	×

表1から明らかなように、この発明の方法で製造された防曇性プラスチックは、上記の各項目においていずれも良好な結果を示すことが認められる。

【0588】

【発明の効果】この発明の防曇性プラスチックの製造方法によれば、プラスチック基板の外表面は親水性有機基を有する化合物によって修飾されているので、外表面に付着した水滴を完全に濡らすことができる。

【0589】また、この発明の方法によれば、プラスチック基板表面に、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 系の単層、もしくは最外層が該 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 系層である多層、または $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系の単層、もしくは最外層が該 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系層である多層からなる金属酸化物層を被覆するので、該金属酸化物層によって良好な耐擦傷性が発揮され、プラスチック基板自体は傷つくことがない。

【0590】また、上記親水性有機物層は極めて薄いので、下地の金属酸化物層の硬度が反映され、この点でも

プラスチック基板に傷が付きにくい。

【0591】さらに、金属酸化物層と上記親水性有機物層との間には、特定のシラン化合物からなるカップリング層が介在されているので、これらの層は相互に共有結合で強固に結ばれ、従来の単純な親水性有機物皮膜と比べて、水に対する耐久性を大幅に向上することができる。

【0592】かくして、この発明によれば、良好な防曇性能を保持したまま、耐久性、特に耐擦傷性と耐水性を共に改善した防曇性プラスチックを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】防曇性プラスチックの断面図である。

- (1) …プラスチック基板
- (2) …金属酸化物層
- (3) …シランカップリング層
- (4) …親水性有機物層

【図1】

